REVUE DES TRAVAUX
DE L'INSTITUT DES PECHES MARITIMES

Tome XIX, fascicule 2

Juin 1955

DUDAN. — *Aspects chimiques du salage de la morue :*

1re partie. — *Connaissances actuelles et hypothèses* 131
2e partie. — *Modalités du travail industriel* 167
3e partie. — *Etude chimique* 199
Conclusions 281

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/revue-travaux-institut-peches-maritimes_1955-06_19_2

ASPECTS CHIMIQUES DU SALAGE DE LA MORUE

par

F. SOUDAN

Chef du Laboratoire Central de Chimie Analytique
de l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes

Trav. Inst. Pêches Marit. 19 (2) 1955

AVANT-PROPOS

Un travail traitant une question d'ordre industriel comme celui-ci ne peut être à bonne fin sans la participation effective des représentants les plus éclairés des ssions participant à cette industrie.

Parmi eux, je citerai en premier lieu M. LÉGERON, Directeur général de la Com- e Salinière de Camargue qui n'a cessé de me donner très largement son appui : s heureuse de lui témoigner ici ma gratitude la plus vive ainsi qu'à ceux de ses orateurs et des dirigeants de la Compagnie des Salins du Midi avec lesquels je ais trouvée en relation.

Je ne suis pas moins reconnaissante à M. BALIER, négociant en sels à Fécamp, demande duquel ce travail fut entrepris, de l'aide qu'il m'a apportée par sa con- ance du monde des morutiers et sa grande expérience du salage basée sur des s d'observations dans notre plus grand port d'armement à la grande pêche.

Je remercie M. SPIESS, Directeur général de la Société Havraise de Pêche qui a illi notre représentant à bord de son chalutier « Minerva », sur lequel les essais lage qui devaient fournir le matériel d'étude de plus d'une année ont été exécu- râce à la complaisance et à la compréhension du capitaine LE GROS et de son age. La Société Fécampoise de Pêche a bien voulu rapatrier le chargé de mission n de ses chalutiers avant la fin de la campagne.

Je voudrais remercier de même les membres de la mission Terre-Neuve 1951 à du « Président Théodore Tissier », navire océanographique de l'Institut des s Maritimes, des essais qu'ils ont réalisé à ma demande dans des conditions dif- à plus d'un titre.

Je rends hommage à M. BOURY, Inspecteur général, chef du service de l'utilisa- les produits marins, à l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes bienveillance dont il a fait preuve à mon égard en m'accordant toute liberté d'ac- lans la poursuite de recherches qui viennent compléter celles par lesquelles lui- avait apporté les premières lumières sur le sujet et qui nous ont donné la meil- base de départ.

Enfin, je remercie très cordialement les assistants du laboratoire, notamment E GOFF et tout spécialement M. GRAS, Ingénieur, délégué à cet effet à mes côtés Compagnie Salinière de Camargue, de m'avoir déchargée d'une partie des tra- analytiques. En plus de l'aide qu'il m'a apportée, M. GRAS a accepté de séjourner mois sur les bancs de Terre-Neuve pour y exécuter des essais de salage.

Bien d'autres concours appréciés m'ont été prêtés occasionnellement pendant ces années aussi bien par les chefs d'entreprises ou les employés des entrepôts de dans lesquels des essais ont eu lieu, que par les directeurs de laboratoire qui prêté les appareils dont je manquais : je leur en sais beaucoup de gré bien que puisse les nommer tous.

F.S.

INTRODUCTION

Bien que l'homme dispose maintenant de moyens nombreux pour assurer sa subsistance en toute saison, il a encore recours à l'antique procédé du salage pour conserver certains de ses aliments. Parmi ceux-ci figurent les poissons et en particulier la morue qui représente environ 1/3 des 2.700.000 tonnes de poisson salé, consommé annuellement dans les 14 pays où la F.A.O. établit des statistiques (*).

En France, le salage de la morue occupe, depuis des siècles toute une industrie, localisée presque uniquement maintenant à Fécamp, Saint-Malo, La Rochelle et Bordeaux. Pendant ces dernières années, les apports ont été de l'ordre de 50.000 tonnes ainsi réparties :

TABLEAU I. - *Quantités de morue salée débarquées annuellement en France pendant les cinq dernières années.*

PORTS	QUANTITÉS EN MILLIERS DE TONNES					POURCENTAGE DE LA PRODUCTION ANNUELLE				
	1949	1950	1951	1952	1953	1949	1950	1951	1952	1953
Boulogne	—	846	804	262	385		2	2	0,5	0,5
Fécamp	14.709	19.155	17.603	22.105	20.456	39,5	43	38,5	38	41,5
Le Havre	—	—	—	405	450				0,5	1
Saint-Malo	5.920	3.650	7.411	8.217	5.494	16	8	16	14	11
La Rochelle	1.674	2.608	3.010	1.720	1.304	4,5	6	6,5	3	2,5
Bordeaux	13.524	16.407	15.562	20.378	19.782	36	36,5	34	35	40
Port-de-Bouc	1.552	1.973	1.250	1.616	900	4	4,5	3	3	2
Divers	—	—	—	3.327	714				6	1,5
Total	37.379	44.639	45.639	58.030	49.485					

Une partie est destinée au séchage et à l'exportation, une autre non négligeable alimente le marché national. Mais l'abondance de nourriture variée et fraîche tend à détourner la clientèle de la morue salée, ou tout au moins à augmenter ses exigences : actuellement le consommateur n'admet plus que la morue blanche. Or la chair très blanche du cabillaud jaunit lorsqu'elle est salée et ce, de plus en plus au fur et à mesure de sa conservation. La coloration à peu près uniforme passe généralement du jaune gris clair à l'ocre obscur plus ou moins foncé, mais prend parfois des tonalités jaunes ou orangées plus franches. D'où provient ce jaunissement, dans quelles conditions se développe-t-il, comment l'éviter, autant de questions posées aux professionnels du salage.

(*) Canada, Terre-Neuve, Etats-Unis, Chili, Japon, Belgique, Danemark, Finlande, France, Irlande, Islande, Pays-Bas, Norvège, Royaume Uni.

Leurs observations accumulées au cours des années les ont conduit empiriquement à dénoncer quelques-uns des agents responsables du jaunissement. Nous nous sommes efforcés d'élucider le mécanisme des réactions qui pouvaient l'expliquer et de rechercher s'il était comparable à celui qui affecte d'autres matières alimentaires relativement sèches, de nature nettement différentes telles que les œufs et le lait en poudre ou certains biscuits.

Divers aspects de ces problèmes ont déjà fait l'objet de travaux auxquels nous nous reportons dans un premier chapitre. Joints aux connaissances pratiques transmises par la tradition orale, ils ont permis d'élaborer les hypothèses qui nous ont guidé. Leur exposé constitue le deuxième chapitre de cette première partie.

La deuxième partie traite des conditions du travail industriel. Elle a été également divisée en deux chapitres :

— le premier relate les modalités de la préparation du poisson : éviscération, étêtage et tranchage avant salage, puis mise en cale et débarquement, enfin entreposage en atelier.

— dans le second, est discutée l'influence respective des différentes phases de la préparation sur le jaunissement.

Les essais systématiques de salage entrepris en 1951 et 1952 font l'objet de la troisième partie :

— le premier chapitre est consacré au sel et aux tentatives faites pour reproduire artificiellement les sels réputés adéquats au salage de la morue.

— le second étudie la répartition des constituants minéraux dans la chair en fonction de la composition du sel et les conséquences sur la teinte de la morue.

— enfin, le troisième montre que celle-ci résulte de la formation d'un complexe

Ces deux derniers chapitres ont nécessité de très nombreuses analyses chimiques en vue desquelles les méthodes classiques ont été parfois spécialement adaptées. Etant donné que la validité d'un résultat dépend, pour une part, de la méthode employée, tous les modes opératoires ont été décrits en détail dans une annexe.

En conclusion, sont suggérés divers moyens d'améliorer la qualité de la morue salée, notamment sa blancheur.

Un bref résumé de l'ensemble précède la bibliographie.

PREMIERE PARTIE

CONNAISSANCES ACTUELLES ET HYPOTHESES

CHAPITRE I

REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

L'expérience commune nous apprend que les produits salés ne sont pas inaltérables mais subissent des transformations physiques, chimiques et bactériologiques nt au cours de leur préparation que pendant la conservation. L'interdépendance de s problèmes ne permet pas d'isoler le jaunissement de la morue des autres réactions ises en jeu. C'est pourquoi il sera fait état de l'ensemble des informations recueils sur la technique et le mécanisme du salage, la bactériologie et l'altération du poisn salé, dans la mesure où elles intéressent la morue salée à sec, selon l'usage des cheurs français.

I. - TECHNIQUE DU SALAGE

Le profane n'imaginerait guère que l'incorporation de sel au poisson puisse être écutée de plusieurs manières et présenter quelques difficultés. Cependant suivant les issons traités et leurs lieux de pêche les détails opératoires varient à l'infini. Il en sulte autant de produits dont les qualités propres sont suffisamment distinctes pour e l'usage de leur fabrication se perpétue. Un grand nombre de ces procédés ont été crits récemment par [Jarvis (83) et Dieuzeide & Novella (33 bis)].

Ceux qui se rapportent à la morue, s'appliquent en fait non seulement à *Gadus rrhua,* appelé également « cabillaud » à l'état frais, mais encore à *Gadus callarias* à quelques autres gadidés pêchés en même temps : l'églefin ou anon (*Gadus aeglefus*), le colin noir ou lieu noir (*Gadus virens*) ainsi qu'aux espèces similaires de céan Pacifique (*Gadus macrocephalus,* etc...).

Les principales phases de la préparation sont :

l'éviscération, ou ébreuillage, effectuée après avoir fendu la paroi abdominale depuis la gorge jusqu'à l'anus.

l'étêtage ou décollage.

le tranchage qui consiste à ouvrir le poisson selon le plan défini par les apophyses de la colonne vertébrale, de façon à former deux volets ayant le dos pour charnière, puis à retirer la partie antérieure de la colonne vertébrale.

le lavage.

le salage.

Leurs techniques ont déjà été rapportées en détail par Huntsman (78). Elles ont étudiées du point de vue qui nous occupe dans la deuxième partie, chapitre I.

Suivant les moyens de capture, l'éloignement des lieux de pêche ou simplement habitudes locales, ces opérations se succèdent différemment.

A Terre-Neuve ou au Canada, la morue est d'abord étêtée puis éviscérée (78) dis qu'en Islande elle est éviscérée en mer et avant l'étêtage [Le Gall (98)] comme

sur les bateaux français. Les Norvégiens ne se bornent pas au lavage usuel après tranchage, mais lavent une première fois avant tranchage. La colonne vertébrale demeure tantôt à gauche, tantôt à droite (Islande). Elle est laissée plus longue par les pêcheurs français que par les autres. Enfin la membrane noirâtre qui tapisse la cavité abdominale est éliminée par certains (Ecossais) et laissée par d'autres.

Lorsque la morue était pêchée à la ligne par les « cordiers » (*), elle était saignée au sortir de l'eau, mais n'était traitée que plus tard quand le « doris » avait rejoint la terre ferme ou le bateau principal. A bord des chalutiers la morue est très rarement saignée et elle est travaillée presque aussitôt après sa mise sur le pont.

Il en va tout autrement lorsque le salage est effectué à terre. Cet usage est répandu non seulement dans les régions proches des bancs : Norvège, Suède, Islande, Terre-Neuve, Canada [Lovern (106)] et les états du Nord-Ouest des E.U. mais aussi dans des contrées plus éloignées : Ecosse [Cutting (32)], Hollande et même parfois en France par suite des circonstances économiques.

En Norvège le poisson est saigné vivant [Johnson (84)], mis en glace dans l'heure qui suit la mort et salé à terre moins de dix heures après [Gruvel (69)]. Peu d'autres pays offrent semblable possibilité.

Indépendamment de l'allongement du délai qui précède le salage, le fait d'opérer à terre permet l'emploi de saumure concurremment au sel sec. En Amérique du Nord (états du Maine, de Nouvelle-Angleterre et de Virginie le long de la baie de Chesapeake) [Tressler (158], en Gaspésie [Fougère (56)] ou encore en Alaska [82-83], la morue convenablement tranchée est frottée au sel superficiellement, puis empilée dans des bacs en bois (butts), éventuellement dans les barils servant à l'expédition. Les poissons sont disposés la chair au-dessus, en couches d'orientation perpendiculaire entre elles et reçoivent chacun un peu de sel dans la région dorsale la plus épaisse. La saumure qui se forme, ne tarde pas à remplir le bac; elle y demeure jusqu'à la vente. La morue ainsi préparée est appréciée des populations américaines de l'Est et du Middle West, pour son goût et sa facilité de réhydratation. La méthode est employée aussi en Europe, en Belgique, en Suède, en Ecosse et surtout en Hollande. Certains bateaux anglais seraient même pourvus de coffres permettant le saumurage en mer [Duthie (in 83)].

Un soin particulier est apporté aux deux lavages à l'eau douce qui précèdent et suivent le tranchage ainsi qu'à la mise en bac. Les poissons sont couchés face à face ou dos à dos afin d'éviter le contact chair-peau. Un semblable saumurage n'est employé en France que pour la conservation de morue salée à sec depuis plusieurs semaines et non directement comme l'indique Jarvis (83).

Quels que puissent être les avantages du saumurage, il est beaucoup moins fréquent que le salage à sec qui est d'un usage très général à terre et le seul employé pratiquement à bord. Les morues tranchées sont placées côte à côte, tête-bèche, la chair au-dessus jusqu'à former des piles de plusieurs m^3. Dans les deux ou trois dernières couches de poisson, la peau est mise au-dessus. Le sel est jeté au fur et à mesure sur chaque poisson proportionnellement à sa taille, comme il a été dit ci-dessus, mais ici la régularité de la répartition est essentielle et sa réalisation est malai-

(*) Cordier : nom donné aux bateaux à bord desquels la morue était pêchée avec une ligne, ou corde, tenue à la main. Certaines étaient montées « en balancine » avec deux hameçons; les modèles perfectionnés portaient jusqu'à 800 « avançons » fixés régulièrement le long de la ligne, munis chacun d'un hameçon [Bitting (11)]. Les cordiers étaient pourvus d'une série de petites embarcations appelées « doris » qui évoluaient dans un rayon de 1 à 2 km. autour d'eux, sous la conduite de deux pêcheurs chacune. Ce mode de pêche a été presque abandonné lorsque la propulsion à vapeur a permis de réaliser les « chalutiers ». Ceux-ci ramassent le poisson dans une énorme nasse en filet appelée « chalut », remorquée à l'arrière du bateau sur le fond de la mer.

Les premiers chalutiers sont apparus sur les bancs de Terre-Neuve vers 1919.

En 1939, la flotte française de grande pêche salée ne comptait plus que 17 cordiers dont 3 survécurent à la guerre. Le dernier a désarmé en 1950.

ée en raison de la différence de taille des solides associés. Il importe que la chair e trouve toujours en présence d'un excès de sel. Il faut donc mettre plus de sel là ù le muscle est le plus épais et veiller à ce que la saumure soit drainée librement e long des collets et des queues, convenablement rangés. Elle se rassemble à la base es piles ou des cales d'où elle est pompée. L'écoulement se prolonge pendant plu- ieurs semaines.

Toute une gamme de produits sont préparés de la sorte en réglant les propor- ions sel/poisson et la durée du salage. Les plus typiques sont :

— le « Gaspé Cure », spécialité canadienne dans laquelle la morue est séchée

ABLEAU II. - *Proportion de sel employé pour le salage de la morue dans divers pays.*

Procédé de salage	Pays	Proportions de sel (*)	Durée minimum de contact	Références
aumurage				
« Gaspé »	Canada (Gaspésie)	8 liv. pour 100 liv. morue tranchée	4 jours	Fougère (56)
Pickle	Europe	34 liv. pour 100 liv.	2 jours	Jarvis (83)
id.	U.S.A. côte atlant.	17 liv. pour 100 liv. morue tranchée	3 semaines	id.
	» Gloucester	9,5 à 11,2 gallons pour 100 liv. mor. séchée	10 à 20 jours	Tressler (158)
	» côte pacif.	25 à 30 liv. pour 100 l.	—	Jarvis (83)
Brined packed	» côte atlant.	35 liv. pour 100 liv.	1 semaine	Jarvis (82)
alage à sec				
Léger	Canada	0,5 à 0,6 gallons pour 100 liv.		Huntsman (78)
« à cœur »	id.	2,5 à 3,1 gallons pour 100 liv.		id.
id.	id.	28,6 liv. pour 100 liv. morue tranchée	14 à 21 jours	Jarvis (83)
id.	France	70 à 80 kg pour 100 kg morue salée	—	Fillon (52)
id.	id.	50 à 60 kg pour 100 kg morue salée	10 jours	
id.	Grande-Bretagne	17 à 20 liv. pour 100 liv. morue tranchée	—	Jarvis (83)
id.	id.	17,8 liv. pour 100 liv. morue tranchée soit 40 liv. pour 100 liv. morue salée	—	Duthie (in 83) Jarvis (83)
id.	Norvège	35 liv. pour 100 liv.	25 à 30 jours	id.
id.	U.S.A.	12 gallons pour 100 liv. morue tranchée	20 jours	Bitting (11)
	» côte atlant.	20 à 30 liv. pour 100 liv.	14 à 21 jours	Jarvis (83)
	» côte pacif.	35 à 40 liv. pour 100 liv.	—	id.
« klipfish »	Islande	40 liv. pour 100 liv. morue tranchée puis 5 liv.	2 à 3 jours puis 5 à 6 j.	id.
		1 baril pour 500 kg		Le Gall (98)

(*) Sauf indication contraire, les proportions indiquées semblent se rapporter dans l'esprit des teurs à du poisson tranché.

après avoir été salée ou saumurée pendant deux ou trois jours avec 8 livres de sel pour 100 de poisson.

— le « klipfish », spécialité norvégienne et islandaise, séché également après un bref salage de trois à cinq jours, en présence d'un excès de sel, tel que deux rangées de morue superposées ne puissent se toucher.

— enfin la morue salée « à cœur », c'est-à-dire jusqu'à ce que toute l'eau des tissus soit saturée en ClNa, qui est celle que nous connaissons en France.

Les autres types de morue salée sont également saturés en ClNa au moment de la vente, car ils sont préalablement séchés. La saumure intramusculaire se concentre par évaporation de l'eau jusqu'à être saturée et même au delà. Dans ce cas, elle laisse déposer des cristaux de ClNa caractéristiques d'un produit de moindre qualité. Le rapport entre la concentration en chlorure de l'eau du poisson et celle d'une saumure saturée a d'ailleurs été proposé comme critère de qualité, sous le nom de « coefficient de saturation » [Dragunov (34)].

Rendement.

Les quantités de sel consommé par ces divers modes de préparation sont évidemment très différentes. Elles ne sont même pas constantes pour un produit donné, comme l'indique le tableau II (page 133). Les valeurs relevées ne sont pas exactement comparables : d'une part elles sont souvent exprimées dans un système d'unité local sans correspondance connue avec le système métrique; d'autre part elles sont rapportées tantôt au poisson frais, tantôt au poisson tranché, prêt à saler, tantôt, et c'est le cas en France, au poisson salé qui sera débarqué. Or le passage d'un état à l'autre s'accompagne d'une perte de poids considérable et mal définie.

Bitting (11) et Fougère (57) s'accordent pour admettre que 100 livres de morue entière ont perdu en moyenne 40 livres après tranchage.

La perte par salage est plus difficile à évaluer car elle varie avec la technique. Selon Bitting (11), le salage à cœur entraîne une perte de 27 % du poids de poisson tranché, c'est-à-dire 16 % du poisson vivant. Le rendement admis à Saint-Pierre-et-Miquelon est un peu plus faible : 40 kg de morue salée pour 100 kg de cabillaud [Ancellin (2)]. Le tableau ci-dessous emprunté à Fougère (57) montre l'étendue des variations selon le degré de salage et la proportion de sel.

Tableau III. - *Rendement pondéral du salage en saumure saturée à 18°C de morue tranchée.*

Salage	Kg de sel pour 100 kg morue	Poids perdu % poids frais	Composition du poisson		Durée du salage en jours
			Eau % poisson salé	Sel % poisson salé	
Léger	8	16	74	4	2 j.
	10	18	72	6	2 j.
Moyen	12	20	70	8	3 j.
	14	22	64	9	5 j.
	16	26	63	10	8 j.
Fort	30	30	57,5	20	21 j.

Des différences relativement faibles dans les quantités de sel ajoutées se traduisent par des écarts notables des concentrations en eau et en sel. Ils sont encore plus marqués quand le poisson est salé à sec (vide infra). Ceci explique l'importance des « recettes » soigneusement appliquées dans chaque pays pour obtenir tel ou tel produit, revendiqué à l'égal d'un crû.

II. - FACTEURS QUI REGISSENT LES ECHANGES SEL-EAU

En première approximation, le salage est un échange de sel et d'eau entre la matière première et le milieu ambiant; il dépend de nombreuses variables : qualité du poisson, procédé et température de salage, qualité du sel, etc...

Un poisson extrêmement frais se sale plus lentement que s'il est un peu « fatigué » [Dyer (44)].

Lorsque la morue reçoit du sel sec chimiquement pur, la concentration en ClNa s'élève presque immédiatement à 15 et 17 % à quelques mm de profondeur, mais pour atteindre 10 % au centre de poissons épais de 2,5 et 5 cm il faut respectivement 1 jour et 2 à 3 jours (fig. 1) [Dyer (43) Cho Teng Yu & Cruess (26)].

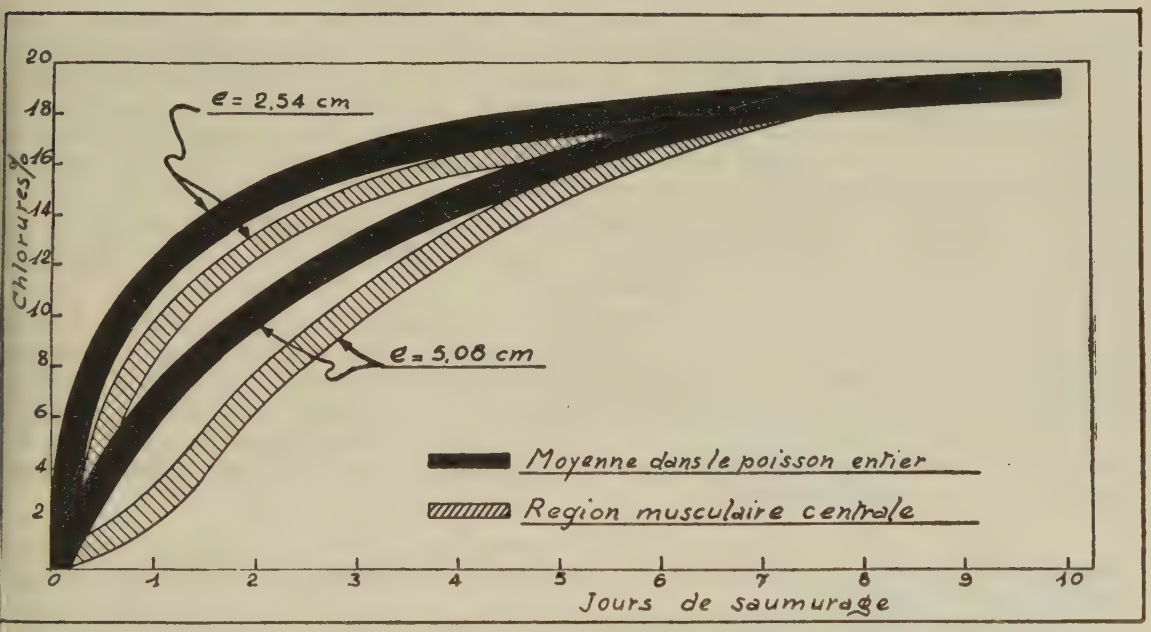


Fig. 1. - *Vitesse de pénétration du sel dans la morue fraîche en fonction de l'épaisseur* (e) *du muscle* [d'après Dyer (43)].

En trois jours le sel absorbé représente au total 60 à 70 % de ce qu'il sera à la saturation après quatre ou cinq jours [Fougère (55)].

La présence de peau ne ralentirait pas sensiblement la pénétration [Dyer (44)] contrairement à ce que Tressler (158) et Reay (126) ont constaté dans des poissons entiers et gras. Dans ce cas, Reay explique le retard :

1°) par la gêne que la peau et les arêtes du poisson entier apportent au gonflement pendant le saumurage.

2°) par la présence de graisses sous-cutanées.

Ses essais de saumurage à 0°C de filets de harengs non dépouillés montrent que les échanges chlorure de sodium-eau dans le muscle dépendent de la teneur en graisse plus que de l'épaisseur (tableau IV).

TABLEAU IV. - *Influence respective de l'épaisseur et de la teneur en graisse du muscle de hareng sur la teneur en ClNa et H_2O pour 100 de protéine après immersion dans une saumure à 9,2 % ClNa pendant 30 jours à 0°C* [REAY (126)].

Graisse pour 100 g chair initiale	5 %		14 %	
Moyenne pour 6 filets non dépouillés	ClNa %	H_2O %	ClNa %	H_2O %
Epaisseur maxima 5 mm.	85	920	66	720
» » 11 et 12 mm. 5	72	770	63	680

Les fluctuations du taux de graisse qui sont de règle chez les poissons, sont trop faibles chez la morue et les autres gades pour être prises en considération : elles s'étendent entre 0,03 et 0,45 pour 100 de muscle frais de morue [BOGUCKI & TRZESINSKI (13] alors qu'elles peuvent aller de 1,0 à 25,0 pour 100 chez le hareng (126) (*). Cependant il est bon de connaître l'influence de la richesse lipidique sur le processus du salage afin de savoir dans quelle mesure les résultats des travaux portant sur les poissons gras sont applicables à un poisson maigre comme la morue.

La présence de graisse ne ralentit pas seulement la vitesse de pénétration du sel. REAY (126) a montré qu'elle abaisse le taux de ClNa auquel s'établit l'équilibre entre sel et eau dans le hareng saumuré (fig. 2).

La quantité de sel absorbée paraît moins directement liée à la teneur en graisse lorsque les espèces diffèrent. Dans quinze échantillons divers, salés à sec à bord par OTERO & DEL VAL (121), à des températures comprises entre 20° et 26°C l'équilibre a bien été atteint plus lentement quand le poisson était plus gras, mais la teneur finale en ClNa était indépendante du taux de graisse. Cette divergence entre les auteurs peut être due à ce qu'ils opéraient à des températures différentes, l'un en saumure, les autres par salage à sec.

Le simple examen organoleptique reconnaît au poisson salé à sec un aspect plus desséché, une texture plus ferme et une surface plus brillante qu'à celui mis en saumure [125-126-158].

TRESSLER (158) a observé l'influence du mode de salage sur deux lots homogènes d'une sorte de hareng (*Cynoscion regalis*) salés à la même température avec du chlorure de sodium chimiquement pur. L'un était immergé dans une saumure saturée, l'autre était en présence de celle qui se forme spontanément sous l'action du sel. Bien que l'excès de sel ait été suffisant dans les deux cas pour saturer au fur et à mesure l'eau exsudée du poisson, le taux de chlorure s'élevait plus lentement dans la chair saumurée. Après dix jours, il était encore de 15 pour 100 de matière sèche au lieu de 18,5 dans celle qui avait reçu le sel sec.

REAY (125-126) a étendu la comparaison aux saumures de concentration croissante et au salage à sec avec élimination de saumure. Le poisson était du hareng guai (**) (l = 27 à 28 cm) contenant 6,5 g graisse pour 100 et 73,5 g eau pour 100.

Lorsque l'équilibre était atteint, la quantité de sel absorbée pour 100 de poisson frais ainsi que la saturation de la saumure interne augmentait comme la concen-

(*) JACQUOT et CREAC'H (81) ont relevé dans une revue bibliographique les chiffres limites de 0,1 à 0,9 d'une part et 2,0 à 22,0 d'autre part.

(**) Guai : qui vient de frayer.

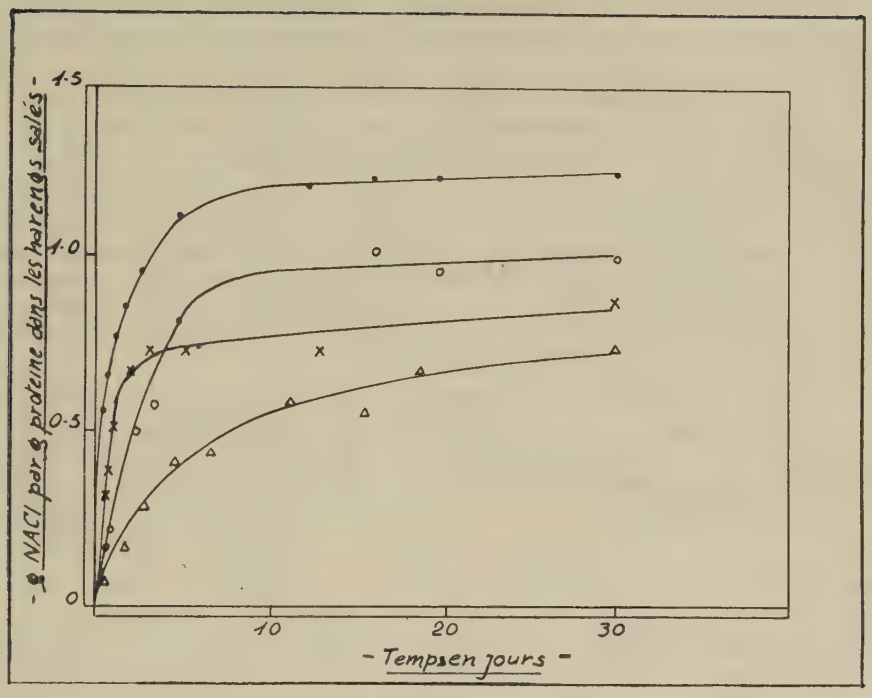


Fig. 2. — *Vitesse de l'absorption du sel par des harengs immergés dans une saumure à 22,4 % pendant 30 jours à 0° C en fonction de leur teneur en graisse* [d'après Reay (126)].

● filets avec peau { eau 80,1 %
○ poissons entiers { graisse 0,8 %

× filets avec peau { eau 65,8 %
△ poissons entiers { graisse 15,9 %

ration des saumures, sauf à la limite où le salage à sec représente un cas particulier, en raison de la perte d'eau considérable qui l'accompagne.

Toutes choses égales d'ailleurs, le hareng frais mis en sel sec absorbait moins de sel et à une vitesse moindre que s'il était mis dans une saumure à 18 % de sel ou plus. Cependant la saturation de l'eau restant dans les cellules était atteinte dès les premiers jours de salage, à peine moins vite que dans le cas d'immersion en saumure saturée. La concentration finale en ClNa pour 100 d'eau est d'ailleurs la même dans les deux cas.

Ces résultats s'accordent avec ceux de Dyer (44) quant à la vitesse de pénétration du sel selon la concentration de la saumure, mais ils vont à l'encontre de l'affirmation générale que le sel sec sale plus vite qu'une saumure saturée [(83 - 121 - 158) Chio Teng Yu & Cruess (26)].

Les graphiques ci-après illustrent la complexité des échanges sel-eau chez le hareng :

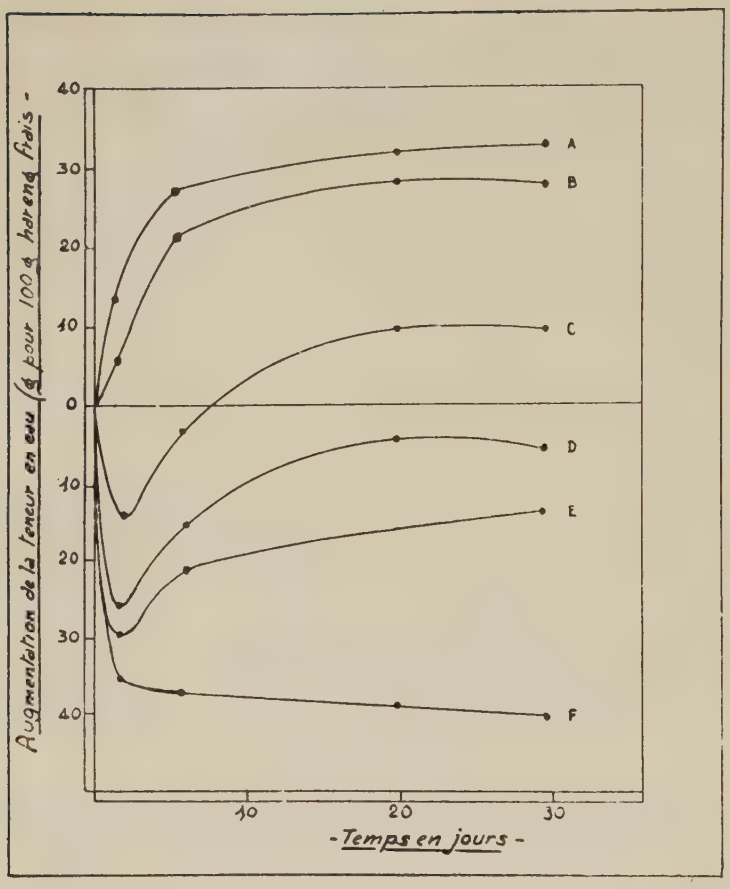


FIG. 3. — *Variation en fonction du temps de la teneur en eau pour 100 g matière fraîche chez le hareng salé à 0°C dans des saumures de concentration croissante ou du sel sec* [d'après REAY (126)].

Concentrations :

A = 4,2 %
B = 9,0 %
C = 18,0 %
D = 22,4 %
E = 25,4 %
F = sel sec

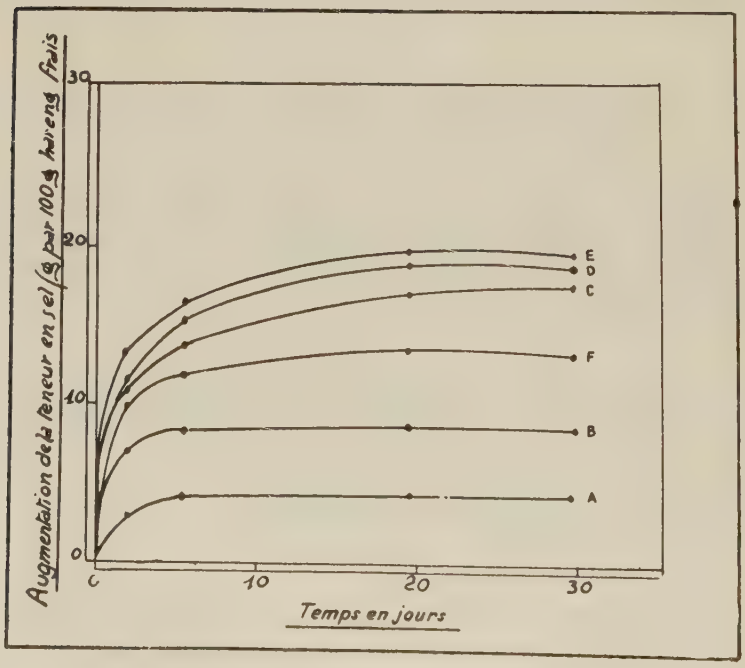


FIG. 4. — *Variation en fonction du temps de la teneur en ClNa pour 100 g matière fraîche chez le hareng salé à 0°C dans des saumures de concentration croissante ou du sel sec* [d'après REAY (126)].

Ils manifestent que, dans tous les cas autres que le salage à sec, la perte d'eau est très passagère. Elle est suivie par une absorption de saumure qui peut même être seule apparente lorsqu'une saumure faible est employée.

C'est ce qui est constaté lorsque la morue est saumurée à poids égal avec une saumure titrant moins de 12 pour 100 en ClNa : sa concentration en sel demeure alors inférieure à 10 pour 100 et son poids augmente [Fougère (58)].

Les variations de poids pour 100 de matière initiale suivent en effet très étroitement celles des teneurs en eau, car les autres constituants du poisson sont beaucoup moins affectés par le salage. La perte de graisse est moindre que ne le laisserait supposer la couche d'huile qui flotte sur la saumure où a été salé du poisson gras. Reay (126) estime que des harengs contenant 6,5 g de graisse pour 100 g n'en perdent pratiquement pas au saumurage; leur perte de matière azotée serait au maximum 5 g pour 100 g de poids frais (1 pour 100 dans le salage à sec où le solvant est réduit au minimum).

En passant de l'expérience de laboratoire à l'échelle industrielle, la faculté d'absorber la saumure est une cause d'hétérogénéité car la présence de poches de saumure plus ou moins diluée entre les lits de poissons conditionne localement leurs concentrations en sel et en eau [Schmidt (129)]. Le fait d'avoir été salé à sec primitivement n'empêche pas un poisson d'absorber la saumure dans laquelle il se trouve immergé ultérieurement (125).

Un autre facteur déterminant est la température ambiante. Plus elle est élevée, plus rapide est le salage [Drucker (36) - 26 - 44 - 158]. La différence de vitesse entre 4° et 26°C est sensible surtout pendant les quelques premiers jours. Après cinq jours, les concentrations en ClNa de morues saumurées à ces deux températures ont été trouvées identiques (44). Selon Bal (6) le salage au voisinage de 0°C permet d'obtenir des poissons faiblement salés. Vers — 3°C la pénétration du sel est au contraire activée (sans doute par suite de la dénaturation des protéines) et peut conduire à une augmentation du poids initial. Les variations de températures usuelles dans les pays où le salage du poisson est pratiqué sont donc suffisantes pour agir et quelques-unes des divergences relevées entre auteurs n'ont sans doute pas d'autres causes.

Après avoir vu l'influence de la qualité du poisson et des conditions de salage sur les échanges sel-eau, voyons comment la qualité du sel peut intervenir.

Le sel étant une substance naturelle a une composition variable selon son origine. Lorsqu'il est extrait des mines par évaporation de saumure, il se présente à l'état de cristaux presque chimiquement purs. Au contraire, s'il est obtenu par évaporation naturelle de l'eau de mer, le chlorure de sodium est plus ou moins souillé par le sol sur lequel il est recueilli et entraîne dans sa cristallisation d'autres éléments minéraux de la mer, principalement les chlorure et sulfate de magnésium et le sulfate de calcium. La proportion de ces derniers qui dépasse rarement 5 pour 100 de sel frais, dépend du lieu de récolte et de bien d'autres facteurs dont nous parlerons dans la troisième partie (chapitre I).

Les différents sels ont des cristaux plus ou moins gros et réguliers et sont employés souvent tels quels. Les saleurs savent que le sel fin « frappe » le poisson, c'est-à-dire l'imprègne rapidement, alors qu'un sel plus gros agit plus modérément et ne « brûle » pas la surface. Il est conseillé pour le salage des poissons maigres [Schoonens (130)].

La différence d'activité en fonction de la taille des cristaux, n'est pas nettement démontrée par les expériences de Bitting (11) qui employait des sels de composition inconnue, mais de nombreuses autres observations ont établi que le sel fin pénètre plus vite dans les tissus (83-121-158). La lenteur d'action d'un sel grossier risque de compromettre la conservation, mais une trop grande finesse provoque un entraî-

nement d'eau excessif qui confère aux poissons une tendance à adhérer les uns aux autres. La juste mesure serait un grain, comprenant 50 à 60 % de refus au tamis anglais n° 10 [Shewan (138)]. Selon Kizevetter (87) la meilleure taille est 2,5 mm de côté; la proportion en poids des cristaux de plus de 3 mm ne devrait pas dépasser 13 pour 100.

L'usage s'est établi dans le commerce de livrer pour la pêche des sels de grain assez régulier et constant pour que l'influence de ses différences sur la pénétration soit négligeable devant celle de la composition du sel [Boury (14)] du mode de salage et de la température (158).

Le sel contient presque toujours un peu de sable ou de matières terreuses insolubles qui deviennent rapidement gênantes quand leur pourcentage s'élève : colloïdales, elles ralentissent les échanges sel-eau, cristallines elles demeurent visibles à partir d'un diamètre de 0,5 μ et nuisent à la présentation (87).

Quant aux sels coexistants avec le chlorure de sodium dans le sel marin, leur rôle a été envisagé tout d'abord sous l'aspect de l'hygroscopicité et de la conséquence possible sur la croissance des bactéries en cours d'entreposage (11). Cette incidence bactériologique sera envisagée ultérieurement.

L'hygroscopicité due essentiellement aux sels de magnésium peut facilement porter la teneur en eau d'un sel à plus de 10 pour 100 si l'humidité relative de l'air ambiant est supérieure à 75 % (138). En termes de métier ce sel sera dit « léger »; il se dissoudra facilement et risquera de saler insuffisamment le poisson si un fort excès n'est pas employé. Inversement un sel très sec déshydrate trop violemment les tissus. Une teneur en eau de 3 à 4 % qui se rencontre dans des sels contenant moins de 0,1 pour 100 Cl_2Mg est recommandée (87).

L'action des impuretés salines sur la vitesse de pénétration du sel a été étudiée systématiquement pour la première fois par Tressler (158) au moyen de chlorure de sodium pur surchargé avec des sels contenant l'un des ions en cause : calcium (chlorure), magnésium (chlorure) ou sulfate (sodium). Des poissons gras (*Cynoscion regalis*) étêtés, éviscérés, de taille homogène étaient placés dans des jarres maintenues à 20°C et salés en présence de leur propre saumure selon la méthode de Gloucester (*). Des dosages de chlorures effectués régulièrement dans les zones musculaires s'étendant respectivement de 0 à 0,5 cm et de 0,5 à 1 cm de profondeur permirent de construire la courbe de pénétration en fonction du temps.

Les teneurs en chlorure de la chair superficielle aussi bien que profonde étaient plus fortes lorsque le chlorure de sodium était pur. Le sulfate de sodium réduisait la pénétration relativement moins que les chlorures de magnésium et surtout de calcium : 4,7 pour 100 Cl_2Mg produisait un effet à peu près semblable à 1 pour 100 de Cl_2Ca.

Divers auteurs opérant avec d'autres proportions des mêmes sels et d'autres espèces de poisson, ont confirmé que le chlorure de sodium pur pénètre le plus rapidement (15) et que le sulfate de magnésium à raison de 0,2 pour 100, ou le chlorure de magnésium à toute concentration, ou le sulfate de calcium ralentissent la diffusion du sel dans la chair (87).

L'action spécifique des ions calcium et magnésium sur les protéines a été invoquée pour expliquer ce phénomène.

(*) Méthode de Gloucester (Massachusetts) appliquée à la morue et aux autres gadidés surtout pendant la saison chaude, aux maquereaux, harengs et autres poissons gras en toute saison : le poisson est empilé avec environ 1/3 de son poids de sel dans de grandes cuves en bois. Un peu de sel (1/15 de son poids) est ajouté vingt-quatre heures plus tard au-dessus de la cuve dans laquelle il marine avec sa saumure au minimum trois semaines.

III. - PHYSICO-CHIMIE DU SALAGE

Réactions premières du salage.

A première vue, le sel et l'eau s'échangent par une simple osmose, au travers de la paroi cellulaire qui joue le rôle de membrane semi-perméable. Le chlorure de sodium et les sels qui l'accompagnent diffusent en exerçant sur elle une pression proportionnelle à la température absolue et à la concentration des ions qu'ils sont susceptibles de fournir. Ainsi la pression osmotique d'une solution de chlorure de magnésium formé de 3 ions est les 3/2 de celle d'une solution de chlorure de sodium de même concentration moléculaire. De même, l'eau du liquide cellulaire tend à traverser la membrane en sens inverse jusqu'à ce que l'égalité des concentrations salines soit réalisée de part et d'autre. La saumure formée se propage par capillarité et le muscle est salé de proche en proche dans toute son épaisseur.

La réalité diffère sensiblement de ce schéma : en premier lieu, la face externe de la membrane se trouve constamment en présence d'une solution sursaturée de sel qui ne permet l'établissement d'un équilibre qu'après une exsudation maxima de l'eau des tissus;

— en second lieu le liquide cellulaire est un colloïde dans lequel l'eau n'est pas libre;

— enfin, la membrane n'est pas un support inerte.

Duerr & Dyer (37) ont pu montrer que tant que la concentration en ClNa demeure voisine de 2 à 5 pour 100, l'eau reste fortement liée aux constituants protéiques qui gonflent. Puis, brusquement lorsque la concentration interne atteint 9 à 10 % la structure gélifiée disparaît. Les agents qui modifient la vitesse de pénétration du sel : température ou concentration de la saumure extérieure, activent ou ralentissent l'apparition du point critique, mais ne changent pas la concentration de 9 à 10 % à laquelle il est constaté. Il n'apparaît pas si la saumure extérieure ne contient que 5 ou 10 % de sel.

Initialement, le sel absorbé peptise le colloïde protéique cellulaire, c'est-à-dire augmente la dispersion des molécules, en formant un complexe sel-protéine [Reay (125)] ce qui provoque le gonflement du tissu (77). L'existence d'un tel complexe a été mise en évidence notamment en mesurant la variation du potentiel de membrane de films de gélatine en présence de solutions de Cl_2Zn, ClK, ClLi et ClH [Northrop & Kunitz (118)] et en étudiant la vitesse de sédimentation pendant la centrifugation de protéines réhydratées, après séchage en présence de ClNa [Brosteaux & Erickson-Quensel (17)].

Les ions des sels neutres alcalins ou alcalino-terreux n'hydrolysent pas la protéine pour s'y combiner. Le dosage des groupements carboxyles et aminés libres de la protéine dissoute, après macération de collagène soit dans l'eau, soit dans les solutions salines molaires ou demi-molaires, montrent que les ions réagissent non seulement avec ces radicaux, mais encore avec les groupes peptidiques — CONH —. Les fonctions bloquées et le poids de substance azotée solubilisée diffèrent suivant la nature des ions : Cl^- parmi les anions, Ca^{++} et Mg^{++} parmi les cations sont respectivement plus actifs que $SO_4^=$ et K^+ ou Na^+. La fixation d'ions sur la chaîne protéique aux points usuels de scission par les bactéries et les enzymes contribue vraisemblablement à diminuer l'altérabilité des viandes salées [Smorodinzev & Pavlov (141-142)]. D'autre part, elle modifie suffisamment la charge électrique pour que précipitent des constituants tels que la myosine dont le point isoélectrique est à pH = 6,0. La facilité avec laquelle l'actine souvent associée à la myosine précipite en présence d'ions Ca^{++} et Mg^{++} est d'ailleurs connue [Thomas (157)]. La coagulation qui en

résulte ouvre au sel l'accès des assises cellulaires inférieures et ainsi de suite jusqu'au centre du muscle.

Les protéines sont alors dénaturées, c'est-à-dire qu'elles ont perdu l'aptitude à s'hydrater réversiblement et à se solubiliser.

Par macération dans l'eau la chair salée abandonnera difficilement la totalité des chlorures absorbés. Elle se réhydratera au delà même de ce qu'elle était à l'état frais [Shewan (137)] mais à la manière d'une éponge, sans que l'eau redevienne partie intégrante du tissu.

La solubilité des protéines de poisson dans les acides et les bases diluées ou les solutions salines [Logan (105)] est un de leur trait distinctif par rapport aux protéines des animaux supérieurs terrestres. Les proportions relatives des protéines solubles et de celles du stroma insolubles ont été trouvées chez l'églefin de 96 et 4 pour 100 au lieu de 93 et 7 pour 100 chez le lapin [Reay (124-128)].

Les protéines de morue qui représentent 15 à 19 pour 100 du muscle, soit la presque totalité de la matière sèche ont une composition voisine de celle de l'églefin : selon Dyer & coll. (46 bis) 77 à 91 pour 100 sont solubilisées par broyage dans une solution de ClNa à 5 % ; elles comprennent 70 à 80 pour 100 de myosine, 8 pour 100 de globuline X, 6 pour 100 de myogène et 7 pour 100 de myoalbumine, composés d'ailleurs assez complexes eux-mêmes [Connel (30)].

Lorsque la concentration en sel du suc cellulaire s'élève, la fraction « non myosine » ne change pas tandis que la fraction soluble perd l'aptitude à se dissoudre à partir de ClNa pour 100 de chair = 9. C'est donc la myosine qui est dénaturée comme en cas de congélation (37).

Sur le plan alimentaire, la dénaturation des protéines qui correspond à une réorganisation des groupements fonctionnels entre eux, modifie la digestibilité. La diminution de digestibilité que Hanzawa et Takeda (72) enregistrent après salage peut tenir pour une part à la disparition des substances azotées solubles dans l'eau qui activent les secrétions digestives [Campbell & Komarov in (81)].

En effet, la rupture de la structure colloïdale provoque l'entraînement de la plus grande partie des composés azotés non protéiques qui sont relativement abondants dans la chair de poisson. Ils comptent pour 9 à 14 pour 100 de l'azote total chez les gadidés, 14 à 18 pour 100 chez les harengs, 34 à 38 pour 100 chez les élasmobranches [Shewan (139)]. Rappelons que Reay (126) estime la perte en matière organique dégraissée provoquée par le salage entre 1 et 5 g pour 100 de hareng frais dans les trente premiers jours.

Ainsi le simple échange de sel et d'eau envisagé primitivement se révèle comme une somme de réactions chimiques dans lesquelles le muscle perd certains de ses constituants ou de ses propriétés et retient d'autre part des éléments minéraux qui lui sont liés et pas seulement juxtaposés. L'influence de la composition chimique du sel aussi bien au moment du salage que pendant la conservation s'en déduit immédiatement.

Maturation et altération du poisson salé.

Le nouvel édifice résultant du salage n'est pas immuable.

A 18°C, le muscle est saturé en sel vers le 4e ou 5e jour, mais les réactions internes se poursuivent bien au delà. Par exemple, l'azote protéique du suc exprimé du muscle décroît de 55 à 45 puis à 35 pour 100 de l'azote total après 2, 7 et 30 jours [Fougère (55)], du fait de la progression de l'insolubilisation des protéines.

D'autre part, l'action des enzymes et des bactéries est gênée par la forte concentration en sel, mais non annihilée. Les dérivés de dégradation des protéines et des graisses s'accumulent et la maturation devient insensiblement altération sans que la limite puisse être clairement définie.

Le jaunissement.

Parmi les symptômes qui révèlent l'évolution après salage, le jaunissement uniforme extérieur de la chair est l'un des plus apparents. Il peut être dû à l'exsudation de graisses rances, mais cette éventualité concerne seulement les poissons gras et ne sera pas étudiée ici.

Il est une autre sorte de jaunissement perçu chez les poissons maigres, notamment la morue, dans des délais que LEGENDRE (99) estime à 7, 15 ou 21 jours suivant que l'entreposage a lieu à 35°, 32° ou 29°C. Il se développe plus vite quand le poisson est faiblement salé et la température élevée, mais paraît indépendant de la teneur en eau de la chair et de l'humidité relative de l'air. Ces observations portent sur des morues salées soumises aux conditions de température et d'humidité relative régnant pendant l'exportation vers les régions tropicales, conditions très éloignées de celles existant pendant la préparation et l'entreposage de la morue dans nos climats au cours desquels le jaunissement est également signalé.

Depuis quelque trente ans, à la suite des travaux déjà cités de TRESSLER (158) les auteurs [HUNTSMAN (78) MAC PHERSON (110) WESTENBERG (159)] rendent responsable la composition du sel. Ils constatent que la chair du poisson salé avec un sel pur devient jaune mais demeure souple et se réhydrate facilement. La présence de sels de calcium ou de magnésium confère à la fibre musculaire soit un aspect blanc crayeux, de la dureté et un goût âcre, soit une blancheur brillante translucide, de la fermeté et une saveur amère peu agréables. D'où leur préférence (111) et les dispositions législatives prises dans certains pays qui imposent une teneur maxima en sulfate de calcium et autres impuretés dans le sel. Au Canada, les limites admises sont respectivement 1,4 et 0,1 % [TARR & coll. (156)]. Aux Etats-Unis, le sel de Californie qui titre près de 100 % de ClNa est recommandé pour la préparation de la morue jaune à destination de l'Espagne (110).

Mais « des goûts et des couleurs on ne discute pas » et quant à eux, les Français attachent autant d'importance à la blancheur de la morue salée qu'à ses qualités proprement gustatives. Il se trouve d'ailleurs, dans le cas présent, que la couleur et le goût, ne sont pas tout à fait indépendants.

En 1929, l'enquête de FILLON (52) sur la composition des sels employés à bord des chalutiers et la qualité du poisson débarqué, le conduisait à lier la blancheur de la morue à la présence de sulfate de calcium intimement mélangé au sel. Des sels de toutes provenances, relativement très riches en sulfate de calcium avaient fourni une morue blanche et avaient perdu beaucoup de calcium après usage. Mais les résultats aussi bien que les appréciations des professionnels manquaient de concordance et demandaient confirmation.

BOURY (14-16) après avoir rejeté l'hypothèse d'une action bactérienne chromogène, dosa les chlorures et sulfates, le calcium, le magnésium et le fer dans une zone musculaire allant de la surface salée à 0,5 cm de profondeur ou de 0,5 à 1 cm. Les morues avaient été salées à terre en baril avec 8 sels différents et maintenus à 15°C pendant 3 mois 1/2. Il conclut que le jaunissement uniforme n'est pas dû à une concentration superficielle excessive des sels de fer. Ceux-ci sont pourtant susceptibles de tacher le poisson [SHEWAN (138)] s'ils existent au taux anormal de 30 mg et plus par kg de sel [DYER (46)]. La morue avait jauni lorsque le sel était pur et fin. Elle présentait l'altération du « doux » lorsque le magnésium était en excès. Elle était convenablement salée et d'une blancheur acceptable lorsque la somme des teneurs en calcium et magnésium était comprise entre 0,3 et 0,6 g pour 100 g. A l'usage, ces limites se sont révélées contestables, mais l'action bénéfique des ions calcium et magnésium dans le salage des poissons maigres s'est confirmée (138). D'autres spécifications ont été avancées en fonction de l'usage auquel le sel est destiné.

TABLEAU V. - *Composition optimale du sel suivant son emploi, rapportée à 100 de sel sec* [d'après BEREZIN (in 138)].

PROCÉDÉ	CONCENTRATION MAXIMA				CONCENTRATION MINIMA EN ION CHLORE
	Ion calcium	Ion magnésium	Ion sulfate	Insoluble	
Saumurage	0,50	0,12	1,00	0,30	58,8 à 59,3
Salage à sec	0,50	0,60	1,00	0,20	59,0 à 59,5
Mise en marinade ..	0,10	0,03	0,12	0,05	59,8 à 60,2

La recherche de la concentration optimale de chacun de ces ions dans le cas particulier du salage de la morue a été l'un des buts du présent travail.

Action enzymatique et bactérienne.

Contrairement au jaunissement qui peut à peine passer pour une altération, l'action des enzymes et des bactéries dégrade les constituants chimiques des tissus jusqu'à les rendre inconsommables. Parmi les produits formés figurent ceux rencontrés communément dans le poisson en voie d'altération : dérivés azotés non protéiques, ammoniaque, triméthylamine dont le dosage servira ici encore à juger de la qualité du produit du point de vue de l'hygiène alimentaire. La variation du taux de l'azote non protéique, soluble, uréique, urique, xantho-urique, créatinique, des acides aminés et des acides gras à bas poids moléculaire a été suivie dans quelques cas particuliers [MORAND (116)].

La dégradation progressive du poisson salé est souvent divisée en deux phases : maturation et altération; la première due aux enzymes lui confère le goût souhaitable, la seconde due aux bactéries devrait la rejeter de la consommation. En réalité, la distribution des rôles est beaucoup moins nette. Si la digestion enzymatique est seule en cause dans l'anchoitage [MERCIER MARQUES (113)] la maturation du sprat de Norvège [ASCHEHOUG (4)] ou du hareng [SHEWAN (136)] nécessite l'intervention de certaines bactéries et l'action respective des bactéries, de leurs enzymes ou de ceux du poisson ne peut être départagée. Un caractère plus constant de la maturation paraît être le ralentissement momentané de la production d'azote volatil [(91-136) SHIMADA & BABA (140)] de sorte que le pH demeure voisin de 6 jusqu'au début de l'altération (116). Ce fait pourrait résulter de l'inhibition partielle de la triméthylaminoxydase par une concentration de ClNa = 9 % que CASTELL & SNOW (24) rapportent d'autre part.

Chez la morue, la nécessité d'une maturation de quelques trois semaines après salage est signalée par la plupart des auteurs qui ont décrit les techniques. Très peu en ont recherché le processus en dehors de FOUGÈRE & coll (55-89-90). Ceux-ci ont observé une diminution de l'azote protéique dans le suc du muscle (vide supra), la libération enzymatique d'ammoniaque suivant un rythme oscillatoire et enfin une inhibition partielle du dégagement d'azote volatil par l'iodate de potassium et le glucose agissant en synergie, due sans doute au retard correspondant de la croissance bactérienne. Bactéries et enzymes sont donc intimement mêlés au processus.

Voici les teneurs en NH_3 et $(CH_3)_3N$ de la morue fraîche ou salée saine indiquée par divers auteurs :

TABLEAU VI. - *Teneur en ammoniaque et triméthylamine de gadidés frais et salés.*

ESPÈCES	AZOTE AMMONIACAL		RÉFÉRENCES	AZOTE TRIMÉTHYLAMINÉ		RÉFÉRENCES
	g pour 100 g N total	mg pour 100 g muscle		g pour 100 g N total	mg pour 100 g muscle	
Morue fraîche	7,39 g		SHARP (134)		0,2	DYER & MOUNSEY (47)
		5 à 10	NOTEVARP & coll. (119)		1,8	NOTEVARP & coll. (119)
Eglefin frais		10 à 8	REAY & coll. (127)		0,56 à 1,5	REAY & coll. (127)
Morue salée	7,55 g	50	HANZAWA & TAKEDA (72)		78	DYER (45)
		19	BOURY (14)			

Les valeurs citées après salage donnent seulement un ordre de grandeur puisqu'elles varient au cours du temps en fonction des conditions de conservation.

L'ammoniaque qui pendant une première phase se dégage seule et proportionnellement à la durée, serait d'origine enzymatique. La triméthylamine qui apparaît ensuite augmente comme le logarithme du nombre des bactéries exigeant 10 à 20 pour 100 ClNa. Au delà de la phase de latence sa formation paraît indépendante de la teneur en ClNa [LABBRIE & GIBBONS (91)].

L'accroissement prématuré du taux d'azote volatil (14) ou des acides aminés [TRESSLER (158)] permet de prévoir une altération prochaine.

Tous les facteurs susceptibles de modifier le développement des microorganismes ou l'action enzymatique : température [DRUCKER (36)], hygrométrie, taux de chlorure de sodium (140), etc... influent sur la dégradation protéique du poisson salé. La teneur en azote basique volatil total de suc de muscle saturé en ClNa conservé 70 jours à 10°C peut être de 10 mg pour 100 ml alors qu'elle atteint près de 20 mg à 21°C; les nombres de bactéries par ml sont alors respectivement 10^4 et 10^6 (91). Aussi la durée de conservation de la morue « salée à cœur » passe-t-elle de 4 à 6 mois entre 10° et 15°C à plus d'un an entre 0° et 4°C [SHEWAN (137)]. Aux températures supérieures à 27°C qui se rencontrent normalement dans les pays de grande consommation de la morue, la chair devient cassante et pour ainsi dire : cuite.

Si l'humidité relative s'écarte de la valeur qui est en équilibre avec la teneur en eau du poisson, il sèche ou suinte. L'humidité à craindre particulièrement lors de l'expédition en zone chaude favorise la production des bases volatiles [LEGENDRE (99) TARR (150-151)].

Du fait que le salage détruit seulement une partie des microorganismes, il assurera une protection d'autant moins longue qu'il aura été appliqué à un matériel plus

contaminé à l'origine. Inversement, la conservation sera prolongée par tout ce qui contribue à diminuer la flore microbienne : élimination complète des branchies et viscères (36) toujours polluées, des œufs, des laitances et du sang éminemment putrescibles, lavage soigneux (158-14-11).

La rapidité avec laquelle les bactéries prolifèrent dans le poisson frais lorsque la température s'élève au-dessus de 0°C n'est plus à démontrer. Dans une expérience de Tressler (158) une attente avant le saumurage portée de 4 à 16 h à une température aussi modérée que 18°C a suffi à réduire la durée de conservation de pseudoharengs (*Pomolobus pseudoharengus*) à moins de 15 jours.

Par ailleurs, tous les facteurs qui règlent la pénétration du sel influeront sur l'altération puisque l'inhibition plus ou moins complète de ses processus dépend de la concentration saline (91). Un retard de salaison peut causer des altérations particulières d'origine bactérienne telles que le « putty fish » [Beatty (9)] ou le « graissage » [Dussault (39)]. Lorsque le poisson est immergé en saumure saturée, il retient plus de saumure que s'il se recouvre peu à peu de sa propre saumure et il s'altère plus tôt (158).

La composition du sel intervient de plusieurs façons. Les impuretés salines peuvent non seulement retarder la pénétration, mais encore créer par leur hygroscopicité un climat favorable à la croissance des bactéries [Bitting (11)] ou leur fournir les oligoéléments nécessaires. Hess (74) a observé que la triméthylamine se forme précocement dans les milieux de culture dont le sel est le moins pur; mais l'allure du dégagement subséquent est indépendante de la nature du sel. Des résultats analogues sont obtenus par Tressler (158) en salant du poisson avec des sels additionnés séparément de 5 pour 100 de SO_4Na_2, Cl_2Ca ou Cl_2Mg. La libération progressive des fonctions azotées titrables au formol est augmentée par le magnésium et surtout par le calcium; elle n'est pas modifiée par le sulfate.

En pratique le taux des impuretés salines atteint exceptionnellement des valeurs aussi élevées. Dans des essais de salage de poisson gras à 3°C, où les sels contenaient 30 à 850 mg Ca et 10 à 80 mg Mg pour 100 g, Drucker (36) n'a constaté aucune différence d'altération en fonction de la composition du sel. Ca^{++} et Mg^{++} peuvent même retarder la maturation dans l'anchoitage [Hamm & Clague (70)].

Dans le cas de la morue salée peu d'observations sont rapportées à ce propos, sinon l'apparition d'une altération spéciale nommée le « doux » plus fréquente lorsque le sel est trop calcique et surtout magnésien [Boury (16)]. Son éventualité n'est pas exclue lorsque le sel est relativement pur [Fillon (52)].

En résumé les causes d'altération ne manquent pas et la conservation par le sel, pourtant si banale, est beaucoup plus aléatoire et temporaire qu'on ne l'imagine généralement. Parmi les agents destructeurs, les bactéries sont ceux qui ont le plus retenu l'attention des chercheurs jusqu'à présent. Leurs études seront brièvement rappelées ici.

IV. - BACTERIOLOGIE DU POISSON SALE

Dès 1878, alors que la bactériologie datait de vingt ans à peine, l'altération du poisson salé, nommée « le rouge », en raison de la coloration qu'elle confère, était attribuée aux bactéries (*). Des études ultérieures devaient montrer que le poisson salé supporte également des bactéries non chromogènes et des moisissures composant une flore analogue à celle des eaux saumâtres et du sel, issue elle-même de la mer,

La notion de microorganismes qui inclut celle de vie s'accommode mal avec l'image du sel, apparentée plutôt à un monde minéral et immuable. Cependant les pierres et les métaux eux-mêmes ont leurs microorganismes et le sel abrite jusqu'à 10^5 germes par g déposés entre les assises superposées des cristaux.

Ce nombre donne un ordre de grandeur de même que ceux portés au tableau VII, car la contamination varie beaucoup d'un sel à l'autre quantitativement et qualitativement. Dans le sel de mine, elle est faible et due plutôt aux moisissures; dans le sel marin, elle est forte surtout quand il vient d'être récolté et due plutôt aux bactéries [(4) - Petrowa (123) - Shewan (138)]. La numération est d'ailleurs incertaine en raison des exigences différentes des espèces en présence, de sorte que de nouvelles colonies apparaissent encore plusieurs mois après l'ensemencement.

Tableau VII. - *Nombre de microorganismes trouvés par g de sels de mine et de mer*

Sel de mine	Sel marin	Référence
	2.10^3 à 3.10^5 germes	Angibeaud & Grosseron (3)
	10^4 à 10^8	Castell (19)
	10^5 à 2.10^5 germes	Petrowa (123)
10^4 moisissures	20 à 2.10^5 germes	Shewan (138)

Dans le poisson le nombre des bactéries tombe presque à rien en 2 à 3 semaines puis il augmente très lentement (91-136). Les nombres cités vont de 0 à 10^6 par g de poisson (70) et 10^4 par ml de saumure (136).

L'identité des espèces isolées n'a pu être établie dans tous les cas, en raison notamment des difficultés techniques d'examen.

Ces colonies fréquemment visqueuses et filantes changent d'aspect et de coloration aussi bien au cours du temps que d'un milieu à l'autre ou même par repiquage

(*) On the nature of the peculiar reddening of salted codfish during the summer season. Farlow, W. G. Rep. U.S. Com. Fish Fisheries 1880 ; 969-974.

sur un même substrat. Elles sont formées de germes qui s'adaptent facilement au milieu, sont très souvent polymorphes et se colorent mal par les méthodes usuelles (11-72-104-123). Il semble bien que certaines aient été décrites plusieurs fois sous des noms différents [Gibbons (68), Lochhead (104), Shewan (135)].

Le tableau VIII reproduit la liste dressée par Petrowa augmentée d'espèces identifiées par d'autres auteurs. Il comprend les familles les plus diverses depuis les micrococcus et les bacilles (sporogènes ou non), jusqu'aux spirochètes, aux algues et aux levures. Certaines paraissent exister universellement; d'autres seraient caractéristiques d'une région ou d'une saline, voire d'une année de récolte (123); d'autres étrangères à la flore coutumière du poisson sont signalées comme contamination accidentelle possible [Boury (14)]. L'espèce la plus fréquente et la plus abondante serait *M. roseus* en Crimée, *Ps. salinaria* dans l'Atlantique Nord. Viennent ensuite les bacilles très communs de l'air et de l'eau : *B. mesentericus, megaterium* et *subtilis*. Les formes sporulées sont toujours nombreuses (123). Tous les microorganismes du sel aussi bien que du poisson salé sont aérobies stricts ou facultatifs. Aucun anaérobie strict n'a été trouvé.

L'un des caractères qui frappe le plus dans cette flore est la prédominance des organismes colorés en rouge qui les fait désigner sous le nom générique de « rouge » et tend à faire oublier l'existence d'autres bactéries dans le poisson salé. La teinte varie dans toute la gamme des tonalités et d'intensité depuis le jaune orangé jusqu'au violâtre et des roses pâles jusqu'au rouge carmin. La coloration qui serait due à un pigment caroténoïde, dépend de l'espèce, mais peut varier suivant la souche et les conditions ambiantes. Elle évolue fréquemment avec l'âge vers le violet (68-123). Elle change de tons suivant les éléments nutritifs disponibles, en particulier suivant la nature des protéines (15-68-72-104-123). Elle est plus intense lorsque les conditions culturelles sont les plus adéquates (104) c'est-à-dire en général lorsque le milieu est plus salé (15-123), plus aéré (123) ou plus sec (11). Elle ne se développe pas si le milieu n'est pas assez réducteur, mais sa présence semble entraîner une augmentation du potentiel d'oxydo réduction (148).

Le « rouge » se retrouve dans tous les milieux salés : eau de mer, lacs salés, marais salés, cuirs verts (72-73-104). Son existence était déjà signalée en 2700 av. J.-C. (130). D'après les milliers d'examens effectués par Zobell & Feltham (in 161), la proportion des bactéries chromogènes dans la mer s'élève à 69,4 pour 100 distribués entre le jaune 31,3 %, l'orange 15,2 %, le brunâtre 9,9 %, le fluorescent 7,4 %, le rouge ou rose 5,4 % et le vert 0,2 %. Des bactéries rouges se rencontrent dans le mucus du poisson vivant [Hess (73)] dont la flore est semblable à celle de la mer mais elles ne semblent pas exister dans les contenus intestinaux, ce qui correspond bien à leur caractère aérobie. Le « rouge » qui résiste longtemps à la dessiccation [(73) Castell (19)] et peut subsister plus d'un an en saumure saturée en l'absence de tout élément nutritif (23) disparaît peu à peu du sel quand il est assez sec [Dussault (138)]. Il peut cependant y survivre après plusieurs années (15-123). La contamination par le « rouge » n'est d'ailleurs pas un apanage exclusif du sel marin; le sel de mine peut en être porteur également, surtout après l'évaporation (68).

Un caractère commun presque évident des hôtes microscopiques du poisson salé est d'être halophiles, c'est-à-dire qu'ils se développent en présence de concentrations en ClNa qui inhibent la plupart des bactéries.

On sait que certains ions indispensables à la vie des organismes stimulent la croissance lorsque leur concentration s'élève et deviennent toxiques au delà d'une valeur déterminée. La concentration optimale peut varier d'une espèce à l'autre, mais l'ordre de classement des ions reste le même. Il est semblable au classement obtenu d'après leur faculté de peptiser ou de coaguler les protéines de sorte que la sensibilité des microorganismes aux sels neutres a été imputée parfois à leur action sur les protéines cellulaires [Holm & Sherman (77)]. La toxicité des ions augmente dans l'or-

	Espèces (noms & synonymes)	Caractères biochimiques			
		Couleur des colonies	Exigence en ClNa		Température
			étendue	optimum	
Micrococcacae	*Micrococcus*				
	» agilis, Ali Cohn	rose			25°
	» albus translucens Edington	blanc-grisâtre	0 à sat.	10 % à sat.	
	» aurantiacus, Cohn	orange	0 à 20 %		25°
	» candicans, Flügge	jaunâtre			25°
	» candidus, Cohn	blanc	0 à sat.		25°
	» coronatus, Flügge				
	» flavescens, Henrici	jaune à orangé	0 à sat.	< sat.	25°
	» flavus desidens, Cohn	jaune brunâtre			
	» luteus, Cohn ou M. sulfureus, Zimmerman	jaune citron	0 à 20 %		25°
	» lutulentus, Hoye	rouge	0 à sat.	10 à 20 %	
	» roseus halophilus Bumm ou M. carneus, Zimmerman	rose pâle, puis carmin, cerise rouge-vin & violâtre	0 à sat.	> 20 %	
	» saccatus, Migula	blanchâtre	0 à sat.		20°
	Staphylococcus				
	» cereus flavus, Passet ou M. cereus, Migula	jaune blanchâtre	0 à sat.	10 %	25 à 30
	» pyogènes aureus, Rosenbach ou M. aureus ou M. chryseus, Frankland ou variété M. cremoides Zimmerman	jaune d'or	0 à 25 %	0 à 10 %	37°
	Gaffkya				
	» tetragenus	blanchâtre			37°
	Sarcina				
	» alba, Zimmerman	blanc grisâtre			
	» aurantiaca, Koch	jaune orangé			
	» littoralis, Poulsen ou M. littoralis, Kellerman ou S. morrhuae, Farlow ou M. morrhuae, ou M. gadidarum, Beckwith	rouge	10 % à sat.	20 à 25 %	37°
	» lutea, Schröter	jaune	0 à 20 %		25°
	» sp., Lochhead	rose	10 à sat.	20 à 25 %	
Enteriobacteriacae	*Pseudomonas*				
	» salinaria, Harrison & Kennedy ou Ser. salinaria, Bergey ou B. halobus ruber ou Bact. halobium, Klebahn	rouge	10 % à sat.	22 % à sat.	42°
	Serratia				
	» cutirubra, Lochhead	rouge ou mauve	20 % à sat.	22 % à sat.	37°
	» sp. Gibbons	rose foncé	10 % à sat.	15 à 20 %	
	» sp. Gibbons	rose	10 % à sat.	15 % à sat.	
Bacteriacae	*Bacterium*				
	» absolutum, Nadson				
	» trapanicum, Peter	rouge orange	10 % à sat.	15 à 20 %	
	» sp. Zobfii	jaune verdâtre	0 à sat.	10 % à sat.	

(*) Le signe + indique les espèces aérobies strictes.

	Aérobiose (*)	Protéolyse	Autres caractères	Support (S = sel P = poisson)	Références autres que (123)
	+	o			
	+	o		P	Hanzawa & Takeda (72)
	+	o			Stather & Liebscher (in 104)
	+	o			
	+	o			
	+	+			
	+	+			
	+	o			
	+	o			Hanzawa & Takeda (72)
	+	o		S - P	Stather & Liebscher (in 104)
	+	+			
)°	+	o			
		+			Boury (14)
					Nunheimer & Fabian (120)
		o			Stather & Liebscher (in 104)
		+			
		+	non sporogène	P	Stather & Liebscher (in 104)
				P	Beckwith & coll. (in 161)
	+	o	pH = 5,5 à 9,0	S. Turks & Cadix - P	Gibbons (68)
					Shewan (135)
	+	+		S. Torrevieja - P	Lochhead (104)
	+	o			Gibbons (68)
	+	+	pH = 5,0 à 8,0		Harrison & Kennedy (in 135)
				S. Torrevieja - P	Gibbons (68)
				P	Shewan (135)
					Lochhead (104)
	+	+		S. Torrevieja, Port-Saïd, Cagliari	Lochhead (104)
				P/	Gibbons (68)
		o	pH = 5,5 à 9,0	S. Turks, Malagash	Gibbons (68)
		+	pH = 5,5 à 9,0	S. Turks	Gibbons (68)
		o	pH = 5,5 à 8,5	S. Turks, Port - Saïd, Cagliari, Malagash, Liverpool, - P.	Gibbons (68)
	+	o		P	Hanzawa & Takeda (72)

ESPÈCES (noms & synonymes)	CARACTÈRES BIOCHIMIQUES			
	Couleur des colonies	Exigence en ClNa		Température optimum
		étendue	Optimum	
illus				
cereus, Franckland	blanc jaunâtre	0 à 20 %		30°
var. B. cursor, Burchard			< 10 %	
B. ramosus liq., Franckel				
citricus, Kern	jaune			
complexus, Zimmerman				
filamentosus, Klein		0 à sat.	< 10 %	
hyalinus, Jordan	gris	0 à 10 %		25 à 30°
latericeus, Adametz	rose à rouge brique	0 à 10 %	10 %	25 à 30°
lineatus, Weigman & Zirn		0 à 10 %	10 %	
megatherium, Bary	blanc jaunâtre	0 à sat.	< sat.	28 à 35°
subtilis, Cohn	gris jaunâtre	0 à sat.	< 10 %	30 à 37°
ou B. corrugatus, Migula				
var. B. mesentericus vulg,, Flügge				
ou B. mesentericus fuscus, Flügge				
subtilis aterrimus				
B. mesentericus niger, Biel & Lunt	brunâtre	0 à sat.	< 20 %	
rubescens, Edington				
vitreus, Lembke		0 à sat.	> 20 %	
rococcus				
rubescens, Lembke	rouge			
gnomyces albus	rose	0 à 10 %	10 %	
ostalagmus, Corda				
ergillus				
candidus, Link	blanc			
glaucus, Link				25°
fumigatus, Fresenius	grisâtre			
sp. (?)	vert gris brun	0 à sat.		
obyssus moniliformis, Jaczewsky	brun	0 à sat.	10 à 20 %	
ilia sp. (?)				
ium lactis, Fresenius		0 à 6 %		22°
icillium				
glaucum, Link	gris vert	0 à 20 %		
sp. (?)		0 à sat.	< 10 %	
ua				
epizoa, Corda				
ou Sporendonema Epizoum	brun	5 % à sat.	10 à 15 %	25°
ou Sporendonema minuta, Hoye				
ou oidium morrhua, Farlow				
sp. Wehmeri	rouge	0 à sat.	10 à sat.	
charomyces (?)		0 à 20 %		
hrocystis roseopersicina				

gne + indique les espèces aérobies strictes.
Les synonymies indiquées ont été reconnues par les auteurs nommés en référence ou par le manuel de Bergey. D'au

Aérobiose (*)	Protéolyse	Autres caractères	Support (S = sel P = poisson)	Références autres que (123)
	+	sporogène		
	+	sporogène non sporogène sporogène		
	+	sporogène		
+	+	sporogène		Stather & Liebscher (in 104)
+	+	sporogène		
+	o	non sporogène polymorphe → spirilles sporogène		
	o			
+	+			Bitting (11)
		HR = 75 %	P. ateliers	Frank & Hess (61)
	o			Hanzawa & Takeda (72)
				Farlow (in 15)

tres peuvent exister qui ne sont pas décelables par l'examen bibliographique.

re suivant : — anions : sulfates, chlorures nitrates, bromures, iodures, sulfocyanures [Kobayaschi (88)]. La différence entre $SO_4^=$, Cl^- et NO_3^- sous forme de sels alcalins est très faible, au moins si les bactéries sont incapables de réduire les nitrates en nitrites qui, eux, sont très toxiques [Ingram (80)].

— cations : sodium, potassium, lithium, baryum, magnésium, calcium, manganèse, zinc, cadmium [Winslow & Haywood (160)]. Le sodium et le potassium sont presque équivalents.

Le sodium et le chlorure sont donc ceux qui sont acceptés le plus aisément. Néanmoins, quelques pour 100 de chlorure de sodium suffisent à détruire bien des espèces et la plupart des bactéries communes du poisson frais, toutes adaptées qu'elles soient au milieu marin, ont disparu chez le poisson salé.

Les bactéries putréfiantes en général ne tolèrent guère plus de 8 pour 100 ClNa [Lochhead (104) Nunheimer & Fabian (120)] les *Clostridium* en supportent jusqu'à 10 à 12 pour 100 [Castell & Anderson (21)] et certains Staphilocoques pathogènes sont inhibés seulement quand ClNa dépasse 20 à 22 % (120). Des germes tels que *Eb. typhosa* sont détruits à raison de 2/3 en 10 jours en présence de 15 pour 100 ClNa; ils sont significatifs d'une contamination récente dans le poisson salé. *Es. Coli* résiste mieux surtout à basse température et peut subsister plus de 3 mois dans du poisson saturé en ClNa où il aurait été introduit accidentellement [Frank & Hess (60)]. C'est une pareille survie qui peut expliquer la présence sur le poisson salé d'espèces qui ne supportent guère plus de 10 pour 100 de sel (123). Inversement beaucoup de celles répertoriées au tableau VIII qui se développent normalement en milieu à 10 ou 20 pour 100 ClNa, ou même en milieu saturé peuvent apparaître après une incubation suffisamment longue dans un milieu dépourvu de sel. Dans ce cas, l'halophilie serait plutôt une halotolérance très large.

Pour tenir compte des différences de comportement, le nom d'halophiles vrais a été proposé lorsque le besoin en ClNa est au minimum 8 pour 100 et que le développement optimum demande des concentrations plus élevées [Castell & Mapplebeck (21-22) (28-104)]. Mais cette classification simple et commode pour le bactériologiste semble reposer sur une apparence plus que sur une propriété fondamentale. Sans doute une souche transférée directement d'un milieu saturé en milieu dépourvu de sel meurt-elle, en particulier en l'absence de protéines (22). Mais les concentrations minima et maxima admises par des *Serratia* peuvent être étendues de proche en proche de pour 100 à la saturation en repiquant les souches les mieux acclimatées sur des substrats de plus en plus pauvres ou de plus en plus riches en sel [Hess (75)]. Le passage d'une concentration à l'autre s'accompagne chez certaines espèces d'un changement de forme (123).

Stuart & James (146-147-148) obtiennent également des cultures dans des milieux dont les concentrations en ClNa varient dans un large intervalle. Ils pensent que le développement du « rouge » dépend du potentiel d'oxydo-réduction du milieu qui doit être d'autant plus bas que la concentration en ClNa est forte : les colonies de *Sarcina littoralis* diffuses et incolores quand Eh est trop élevé, présentent l'aspect typique et coloré lorsqu'il est approprié à la teneur en ClNa. Suivant que les bactéries sont pigmentées ou non, leur développement tend soit à augmenter, soit à diminuer pH, et ce, d'autant plus que le potentiel initial était plus bas ou plus élevé.

Cette théorie séduisante permettrait peut-être d'expliquer la symbiose fréquemment signalée [Le Dantec (in 11) (68-123)] du « rouge » et de bacilles non chromogènes, mais elle est sujette à caution : d'une part le potentiel d'oxydo-réduction a été modifié seulement par action sur le pH, d'autre part les courbes et résultats présentent des irrégularités difficilement explicables.

Il n'est cependant pas impossible que la forte teneur en chlorure de sodium exi-

gée par certaines bactéries serve à créer les conditions respiratoires qui leur conviennent. Ingram (80) avait déjà constaté que la respiration des bactéries, halophiles ou non, est modifiée par ClNa : lorsque sa concentration croît, la consommation d'oxygène augmente légèrement jusqu'à ClNa = 0,05 M (environ 0,3 g pour 100) puis diminue considérablement. Des effets semblables sont obtenus en présence de ClK et surtout Cl_2Mg.

Cette action est à rapprocher de l'inhibition de certains enzymes respiratoires bactériens, tels que la triaminoxydase et la déshydrogénase d'*Es. coli* qui cessent leurs fonctions lorsque ClNa atteint respectivement 9 pour 100 [Castell & Snow (24)], et 5 pour 100 [Quastell (in 53)].

D'autres ont pensé que le besoin en ClNa des halophiles était lié à la demande d'une tension superficielle et d'une pression osmotique élevées. Mais lorsque des chlorures alcalins ou alcino terreux sont substitués à ClNa à concentration égale, il apparaît que le chlorure de sodium est indispensable à la croissance des halophiles (75).

D'autre part, l'action individuelle des ions sur le développement bactérien mise en évidence aux concentrations molaires ou inférieures (160) subsiste au voisinage de la saturation. En l'absence de mesures dont nous ayons connaissance, nous croyons peu vraisemblable que la tension superficielle, la pression osmotique ou le potentiel d'oxydo-réduction d'une solution saturée en ClNa soient sensiblement modifiés par l'addition de 0,1 pour 100 ou moins d'un chlorure alcalino-terreux.

Or un milieu exempt de calcium et magnésium serait impropre à la culture du « rouge » (74). Les chlorures, sulfate ou nitrate de magnésium stimulent sa croissance [41 - Boury (15)], ainsi que celle des halophiles produisant la triméthylamine. SO_4Mg, $(NO_3)_2Mg$ et Cl_3Fe sont retenus parmi de nombreux sels minéraux essayés par Dussault & Lachange (41) comme étant les meilleurs activateurs. Ce n'est qu'à des concentrations relativement élevées que SO_4Mg devient inhibiteur (74). Le calcium au contraire semble avoir atteint cette limite dès 0,025 g Cl_2Ca pour 100 et retarder considérablement l'apparition des colonies à des concentrations plus élevées. La présence simultanée de Ca^{++} et Mg^{++} produit des effets intermédiaires (15). Les résultats des divers auteurs ne sont d'ailleurs pas parfaitement concordants, mais ils emploient comme source protéique des produits naturels différents qui peuvent apporter des éléments dont l'action interfère avec celle des ions. Toutes choses égales d'ailleurs, le potassium, lithium, magnésium, calcium, baryum manifestent à l'égard des halophiles facultatifs un pouvoir inhibiteur croissant dans l'ordre indiqué, semblable à celui constaté généralement (74).

En définitive, le rôle de ClNa et des autres sels neutres exigés pour la croissance des halophiles demeure assez mal expliqué, mais c'est un fait dont il faut tenir compte non seulement au laboratoire dans les cultures de bactéries du poisson salé mais encore en pratique dans le choix du sel destiné à sa préparation.

Les différents microorganismes du « rouge » forment des colonies superficielles et sont rarement protéolytiques, mais ils vivent souvent en associations avec des bacilles qui sont presque tous protéolytiques (123). Le « rouge » marque une tendance à l'altération qui se manifeste par une odeur douçâtre caractéristique (3-51-104-123). Aussi est-il redouté malgré son innocuité pour l'homme et celle des produits de son métabolisme (11-15-72) en raison des pertes qu'il occasionne dans les stocks. Il n'apparaît pas lorsque la conservation est faite sous saumure, c'est-à-dire en milieu anaérobie.

Au point de vue physico-chimique, les conditions les plus favorables au « rouge » sont un pH faiblement alcalin, une température et une humidité relative élevées.

Les pH extrêmes supportés vont de 5 à 9. L'optimum serait voisin de 6,5 chez certaines espèces (68-135) mais il peut varier en fonction de la concentration en ClNa (148). Les meilleures cultures en milieu saturé sont obtenues généralement quand le pH est ajusté à 7,2-7,5 (41). Dès pH = 5,0, les cultures sont tardives et rares [Hess & Gibbons (78)] et plus sensibles aux désinfectants [Castell & Mapplebeck (22)].

TABLEAU IX. - *Moyens de destruction du « rouge » sur divers substrats* (*).

	AGENTS	SUBSTRAT				
		MILIEU DE CULTURE	SAUMURE	SEL	POISSON	ATELIER ET MATÉRIEL
Physiques	Froid.		— 23°C, 20 h. (19)	— 23°C, 20 h. (19)		
	Chaleur sèche.			102°C, 9 min.,		
				ou 92°C, 23 min.		
				ou 82°, 35 min.		
				ou 72°, 11 h. (19)		
	» humide.			102°C, 7 min. + eau 100°C, 1 min. (19)		
	» sous pression.			0,7 kg/cm² 100°C,		
				5 min. (19)		
	Ultra-violet (2537 Å) insolations.	120 min. (75)		35 min. (75) > 8 h. in (75)	35 min. (75)	
Chimiques	Privation d'oxygène par vide ou paraffinage superficiel.				(11)	
	NaOH.	2 % 15 min. (22) 2 % 35 min. (22)	2 %, 2 min. (76)		x % → jaune (67)	2 % (18) x % (67)
	$Ca(OH)_2$.	2 % 2 min. (76)				(11) (15)
	ClH.				1 %, 1 h. (23)	
	Ac. acétique.	0,1 % (11) (76)			x % → jaune (11) (75)	
	» propionique.	0,04 % (76)	3,7 %, 5 min. (76)			
	» lactique, tartrique ou citrique.	0,01 % (76)				
	» benzoïque.	0,01 % (76)	1 % (72)			
	» benzoate.	0,5 % (76)			0,1 à 0,4 % poisson (11) (76)	
		> 5 % (22)			0,2 % sel.	
	» salicylique.		1,5 % (72)			
	Tampons pH.		< 5,0 (phosphates) (76) > 10 (carbonate) (76)			
	Chlore.	0,5 % 1 min. (76) 2000 ppm. 15 min. (23)				1.000 à 5.000 ppm (18)
	SO_2 (bisulfite).	1 % (11)		5 % (51)		80 g souffre/m³ = 5,6 %, 22 h. (76) sol. 2 % (11) (51)
	FNa.			0,5 % (pour cuir) (104)		
	NO_3 K.			10 à 15 % in (72)		
	NO_2 Na.	0,01 % (76)				
	Borax.		> 3 % (72)		0,04 %. (51)	
	SO_4 Cu.	> 1 %, 30 min. (22)				
	Alun.					4 % in (72)
	Formol.	> 0,02 % (76)	0,5 % (72)			0,4 % 45 min. (76) 0,3 % 20 h. (76)
	Ammonium quaternaires.					0,8 à 1 % (67) (18)
	Roccal.	> 3 %, 30 min. (22)				
	Amosol.	> 1 %, 30 min. (22)				
	Aquastérile.	> 1 %, 5 min. (143)				
	ClNa.	< 5 %, 24 h. (22)				
	Eau ordinaire.	1/2 h. (22)				6 h. (22)
	» à 70°C					2 à 5 min. (23)
	Vapeur.					(11) (15)

(*) La multiplicité et l'hétérogénité des agents bactéricides qui ont été essayés à l'encontre du « rouge » ne permettent pas d'exprimer leurs caractéristiques avec une seule unité. Aussi les chiffres portés dans ce tableau désignent-ils tantôt des températures, tantôt des pressions, tantôt s'il s'agit de produits chimiques, des concentrations, etc... La durée d'application est mentionnée à la suite chaque fois qu'elle a été précisée par les auteurs. Les valeurs soulignées indiquent les conditions dans lesquelles la destruction a été obtenue.

La croissance la plus rapide a lieu aux températures comprises entre 38° et 45°C, mais le « rouge « peut vivre entre 10° et 35°C (51-68-75) et subsister à un refroidissement prolongé à — 23°C aussi bien qu'à un chauffage à sec à 70°C. Il résiste moins bien à la chaleur humide en particulier à la vapeur sous pression [Castell (19)]. Incapable de se reproduire au voisinage de 0°C (31-135) il ne croît que lentement entre 4° et 10°C et si l'inoculum est assez abondant (20). Sa résistance à la chaleur et au froid est évidemment diminuée si les autres conditions culturelles ne sont pas appropriées (20-75).

Malgré une aptitude remarquable déjà notée à survivre en milieu sec, le « rouge » se développe au mieux dans une atmosphère dont l'humidité relative est 70 à 80 pour 100, quelle que soit la température (20-75). Ces conditions hygrométriques coïncident malheureusement avec celles qui conviennent à la conservation sans dessiccation, ni suintage du poisson salé à sec (*).

En résumé, le « rouge » se présente comme une contamination particulièrement tenace. Halotolérant plus qu'halophile, thermotolérant plus que thermophile, acceptant les humidités les plus différentes, peu exigeant sur la qualité nutritive du substrat, il résiste à la plupart des moyens de désinfection utilisables industriellement. Le tableau IX rappelle succintement ceux qui ont été proposés.

Il y a peu d'agents curatifs qui soients vraiment efficaces, pratiques et applicables au poisson. Le mieux est de se placer dans des conditions telles que le « rouge » n'apparaissent pas, soit en saumurant au lieu de saler à sec, soit en maintenant la température au-dessous de 4°C.

Aux diverses bactéries répertoriées ci-dessus est souvent associée une moisissure [Bitting (11)] qui saupoudre la surface des salaisons, notamment la morue, de petites colonies brunes à odeur butyreuse caractéristique [Dussault (40)] *Sporendonema epizoum*, Corda, anciennement *Torula epizoa* dont *Sporendonema minutum*, Hoye n'est peut-être qu'un homonyme.

Cette moisissure facilement adaptable à des milieux différents présente beaucoup d'analogies culturelles avec le « rouge » et comme lui, affecte la valeur marchande plus que la valeur nutritive des produits salés. Sa teinte due aux conidies mûres (11) varie du brun clair au brun noirâtre; elle est plus foncée quand la teneur en chlorure décroît ou quand la température s'élève. *Sporendonema epizoum* se développe sur les milieux humides de pH 4,0 à 8,0 contenant au moins 5 pour 100 ClNa, lorsque la température est comprise entre 5° et 30°C et l'humidité relative supérieure à 60 pour 100. Les conditions optimales sont 10 à 15 pour 100 ClNa, 25°C et une humidité relative de 75 % c'est-à-dire moindre que celle exigée par les moisissures en général (108). Les spores sont revivifiables après avoir séjourné plus d'un an dans le sel.

La protection est ici encore difficile : les radiations ultraviolettes (2537 Å) et l'acidification jusqu'à pH = 4,0 sont inefficaces, de même la dessiccation qui devrait être poussée en deçà de 18 pour 100 d'eau [Tarr (150-151)]. Les moyens d'aseptie

(*) La description des nombreux milieux de culture qui ont permis l'étude du « rouge » serait hors de propos ici. Il est peu d'auteurs qui n'ait proposé leur formule personnelle. Citons à titre documentaire par ordre chronologique : Clayton & Gibbs (28), Hanzawa & Takeda (72), Petrowa (123), Lochhead (104), Shewan (135), Gibbons (68), Hess (75), Castell & Mapplebeck (22).

Les bouillons ne conviennent pas. Les milieux solides les plus utilisés à base de lait écrémé, salé, sucré, enrichis en hydrate de carbone sont ceux de Lochhead plus ou moins modifiés. Récemment Dussault & Lachance (41) ont donné à la suite d'une étude systématique la composition ci-après qui permettrait selon eux, la détection du « rouge » en deux à cinq jours : Proteose peptone n° 3, 5 g ; glycérine pure, 10 g ; ClNa pur, 200 g ; $SO_4Mg,7H_2O$, 5 g ; $(NO_3)_2Mg,6H_2O$, 1,0 g ; $Cl_3Fe,7H_2O$, 0,025 g ; eau distillée , 1.000 ml. Diviser en 2 volumes égaux : le premier est additionné de lait écrémé Bacto 10 pour 100, le second de gélose Bacto 3 pour 100. Après homogénéisation de chaque fraction, mélanger volume à volume et répartir en boîte de Pétri.

conseillés sont pour le poisson un trempage en saumure à 0,5 pour 100 d'acide propionique, pour les locaux le gaz sulfureux (11) ou des aspersions de formol [Frank & Hess (61-62)].

De cette longue revue des travaux antérieurs se dégagent les conclusions suivantes :

l'addition de sel au poisson met en œuvre une foule de réactions qui s'orientent diversement suivant les conditions et fournissent autant de produits différents. Les facteurs qui interviennent peuvent être divisés par le saleur en deux catégories : ceux qu'il subit et ceux dont il est maître.

Les premiers comprennent :

— la composition du poisson;
— dans une certaine mesure la composition du sel qui conditionne sa pénétration et le développement bactérien;
— enfin la température qui règle aussi bien la pénétration du sel que l'altération du poisson avant, et après salage, ou le développement bactérien.

Les seconds comptent :

— le mode de salage : sel ou saumure;
— et la proportion de sel et de poisson.

Tout l'art du saleur consiste à corriger par le choix judicieux des moyens dont il dispose les inconvénients qui peuvent provenir des conditions indépendantes de lui.

CHAPITRE II

HYPOTHESES DE TRAVAIL

Le jaunissement superficiel de la chair de morue salée et son évolution progressive vers le brun, variable d'un chargement à l'autre sans raisons facilement discernables posaient les questions suivantes :

1°) dans quelles conditions la morue jaunit-elle?

2°) la composition du sel est-elle responsable du jaunissement et, le cas échéant, elle est la composition la mieux appropriée au salage de la morue?

La réponse donnée à ces deux premières questions devait fournir les éléments cessaires pour en traiter une dernière : quelle est la raison profonde du phénène?

La confrontation des documents fournis par les travaux antérieurs, des renseements recueillis auprès des professionnels et des observations préliminaires faites r les chalutiers ou dans les ateliers de Fécamp suggéraient plusieurs hypothèses pables d'orienter les recherches.

Une première hypothèse attribuait le jaunissement aux bactéries. Son inexacude a été démontrée par Boury (14); nous n'y reviendrons pas.

La coloration pouvait être due à des souillures superficielles massives : sang huile répandus à l'ébreuillage, mal nettoyés et dont les pigments oxydés tacheraient chair. La quasi uniformité de la teinte exclut cette origine directe.

La présence de sels de fer a été invoquée. Tantôt infirmée, tantôt approuvée page 143) cette thèse sera soumise à l'examen dans la suite du travail.

Le jaunissement pourrait résulter d'une déshydratation superficielle poussée qui gmenterait la concentration relative de la matière colorante existant normalement ns le poisson. Il serait alors plus intense quand la morue est plus sèche, et serait rru par tout ce qui favorise la dessiccation :

élévation de la température;
abaissement de l'humidité relative de l'air ambiant.

Un excès de sel agirait de même en déplaçant vers l'exsudation maxima des sucs, quilibre osmotique établi de part et d'autre de la paroi cellulaire. Ainsi s'expliquet le jaunissement provoqué par un sel trop fin qui se dissout facilement et sature tantanément l'eau qui sort du poisson. L'avantage d'un sel impur tiendrait à ses ments hygroscopiques qui maintiendraient sur la chair l'humidité souhaitable.

Chez les poissons gras salés ou congelés, un certain jaunissement connu sous nom de « rouille » est dû au rancissement des graisses exsudées des tissus au cours l'entreposage. Il est peu vraisemblable ici où la teneur en graisse est toujours de de 1 pour 100 (cf. page 136). Il s'accompagne d'ailleurs de l'odeur spécifique uile de poisson rance qui n'a jamais été perçue dans la morue jaune.

Le caractère général du jaunissement dans toute une cargaison indépendamment failles individuelles, sa permanence au long d'une année et d'une année sur l'auimplique une réaction d'ordre général qui n'est pas due à des constituants spéciues d'un sexe, d'un âge ou d'une saison.

Des jaunissements ou plutôt des brunissements d'autres matières alimentaire azotées ont attiré l'attention et fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtain d'années. Ils se manifestent en l'absence de toute action enzymatique dans les produit les plus divers en solution (jus de fruit, bière...) ou à l'état déshydraté (lait en pou dre, œufs en poudre, biscuits, malts, concentrés de fruits, etc...). Le brunissement lieu soit après chauffage, soit à température ordinaire pendant l'entreposage, sous l'ef fet d'une réaction analogue à celle que MAILLARD (112) a mise en évidence entre le sucres réducteurs et les acides aminés. Elle apparaît quelles que soient leur propor tions [LEA (93)] et modifie non seulement la couleur des matières alimentaires mai encore leur saveur qui peut devenir tantôt meilleure, tantôt moins bonne. L'arôm qui se développe est souvent celui d'une denrée vieillie, mais il peut aussi rappele la bière (glucose-glycocolle), le pain (glucose-leucine) ou l'érable (glucose-acide amino butyrique) (94). Les différents aspects sous lesquels le brunissement non enzymatiqu a été envisagé ont été passés en revue récemment par STADTMAN (144) et DANEHY & PIGMAN (33). Sa probabilité dans les tissus de poisson peut sembler faible puisque le glucides qui proviennent du glycogène par enzymolyse musculaire ou bactérienne on disparu dans les heures qui suivent immédiatement la mort (132-133). La destruc tion des réserves glucidiques est particulièrement rapide lorsque le poisson s'est beau coup débattu et meurt asphyxié après une longue agonie, comme il est fréquent dan la pêche au chalut (100-109).

Cependant la fugacité des dérivés glucidiques n'exclut pas l'éventualité d'un réaction comme l'a montré TARR dans les conserves de poisson (152-153-155). Dans l poisson salé à sec, l'exsudation massive du suc cellulaire qui entraîne les composé hydrosolubles réduit encore la probabilité d'une réaction à partir des sucres, surtou chez la morue qui est exceptionnellement pauvre en glycogène (109) (cf. tableau X).

TABLEAU X. - *Teneur en glycogène du muscle de quelques poissons, exprimée en mg pour* 100 *g* (d'après MACLEOD & SIMPSON (109)).

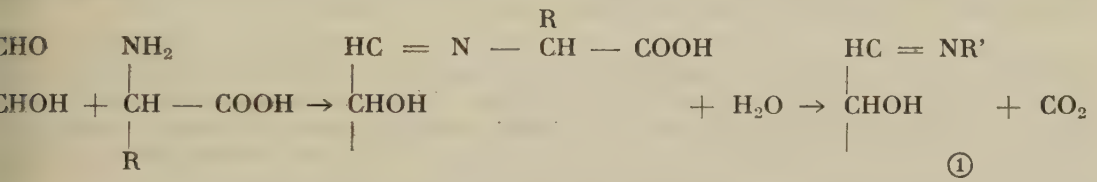
NOM	MODE DE CAPTURE	
	A LA LIGNE	AU CHALUT
Morue (*Gadus callarias*)	10 à 60 mg	
Eglefin (*Melanogramus aeglefinus*)	40 à 220 mg (moy. 118)	0 à 30 mg
Lieu (*Pollachius virens*)	12 à 148 mg	
Flet (*Pseudopleuronectes americanus*)	271 mg	
Sorte d'anguille (*Zoarces*)	257 mg	
Cottidés (*Myoxocephalus*)	147 à 198 mg	

Mais des composés d'origine lipidique qui se forment au cours de l'entreposag présentent avec eux une analogie de formule suffisante pour que l'hypothèse soit ret nue.

Notons que la saveur propre de la morue salée, très caractéristique, s'accu encore lorsqu'elle jaunit et s'adultère comme il arrive en cas de brunissement n enzymatique.

En 1912, Maillard a observé qu'un mélange d'acide aminé et de sucre réduc-
ur se transforme peu à peu en une substance brune soluble qui devient progressive-
ent plus foncée et insoluble. Elle n'est précipitable ni par les acides, ni par les bases
par les sels alcalins ou alcalino-terreux. Elle n'est pas hydrolysable par les acides et
s bases diluées, ni par les enzymes *in vitro*, mais elle est dialysable contre l'eau (93-97).
a réaction ne procède pas d'une oxydation, car elle se poursuit aussi bien dans l'azote
l'hydrogène, ou sous vide que dans l'air ou l'oxygène [Mohammad & coll. (114)].
lle s'accompagne d'une libération d'eau, d'une décarboxylation et d'une disparition
s fonctions — NH_2 libres et des propriétés réductrices.

Maillard symbolisait la réaction comme une condensation aldiminique schéma-
sée comme suit :



L'imine terminale était considérée comme l'origine des mélanoïdines colorées,
is des humines insolubles isolées en fin de réaction. Leur oxydation ménagée four-
ssait les mêmes produits de dégradation que celle des acides humiques du sol (33).
r la suite la « réaction brune » s'est révélée infiniment plus complexe.

Sans doute la réaction initiale est une condensation aldiminique ou cétiminique.
s dosages du glucose et du radical — NH_2 dans un mélange glucose-acide aminé,
r une méthode quelconque : pouvoir rotatoire, pouvoir réducteur vis-à-vis de la
ueur de Fehling ou de l'iode, dégagement d'azote dans l'appareil de Van Slyke, en-
gistrent tout d'abord la perte de glucose et de — NH_2 à raison de 1 molécule par
dical [Hannan & Lea (71-93-96-97)]. La fluorimétrie dans l'ultra-violet [Friedman &
ine (65)] et la cryoscopie (33) indiquent l'existence d'une combinaison acide ami-
-sucre.

Les glucosylaminoacides ① ont pu être synthétisés dans quelques cas, mais
ntrairement aux produits intermédiaires isolés dans la réaction de Maillard, ils étaient
ilement hydrolysables et gardaient un certain pouvoir réducteur (33); ils ne peu-
nt être qu'un terme de passage extrêmement labile. Notons que la condensation avec
glucose d'amines aliphatiques ou aromatiques plus ou moins substituées fournit
s glucosylamines blanches à l'état anhydre qui brunissent en s'humidifiant exacte-
nt comme les solutions aqueuses glucosées de ces amines [Beacham & Dull (7)].
and la réaction se poursuit le nombre de molécules de glucose inactivées est beau-
up plus élevé que celui des — NH_2, à tel point que certains auteurs ont avancé
'en présence d'un excès de sucre, la réaction brune serait une polymérisation des
rivés de dégradation des sucres, catalysée par les radicaux — NH_2 (33-94-95-144).

Le dégagement de CO_2 attribué tout d'abord à une décarboxylation de l'acide
iné se forme généralement à partir des sucres, surtout au début de la réaction. Il
st pas nécessairement antérieur au brunissement et suit une loi différente de lui en
ction de la température [Stadtman & coll. (145)]. Le radical — COOH peut d'ail-
rs rester lié à la molécule condensée qui deviendra plus acide au fur et à mesure
blocage des — NH_2 (114-117). D'où l'abaissement du pH qui peut permettre de sui-
e cours de la réaction (33-145) tant qu'elle n'est pas inhibée par l'excès d'acidité
Lewis & coll. (103)].

Inversement lorsque la « réaction brune » se développe en milieu alcalin, il
t y avoir désamination (33).

La complexité de la réaction est mise en évidence par la différence des résul-
s obtenus en analysant un mélange sucre-acide aminé par voie biologique, micro-

biologique, enzymatique ou chimique. Des liaisons qui résistent à la première méthode seront scindées par la seconde et ainsi de suite jusqu'à l'hydrolyse acide qui demeure impuissante devant les acides humiques terminaux [CLANDININ & coll. (27) - EVANS & BUTTS (50) - FRIEDMAN & KLINE (64-65)].

L'analyse fluorimétrique dans l'ultra-violet des produits de la réaction (65) ou leur fractionnement au moyen de résines échangeuses d'ions [STADTMAN (144)] ou par chromatographie [HANNAN & LEA (71)] révèle l'existence de nombreux composés inconnus. Plus de douze ont été distingués dans un mélange glucose-glycine [CHICHESTER & coll. (25)].

Il semble probable d'après le désaccord des auteurs sur le comportement de tel ou tel mélange que les proportions relatives, ou même la composition des produits intermédiaires changent suivant les conditions de l'expérience.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'intensité de la coloration varie selon l'acide aminé et le sucre. Maillard classait les acides aminés par ordre de brunissement décroissant en présence de glucose : alanine, valine, glycine, acide glutamique, leucine, sarcosine, tyrosine. En règle générale, le brunissement augmente avec la basicité de la fonction amine [(7) ENDERS & SIGURDSON (in 33)] ce qui désigne les acides diaminés lysine, arginine, histidine, tryptophane comme les plus réagissants.

Lorsqu'ils sont associés en chaîne peptidique ou protéique, les acides aminés conservent l'aptitude d'engendrer des matières colorées brunes au contact des sucres ou de leurs dérivés dans la mesure où ils gardent un $-NH_2$ libre. La réaction touche particulièrement les diaminés : LEA & HANNAN (97) constatent dans la caséine chauffée à 37°C avec le glucose la combinaison de 90 % de la lysine, 70 % de l'arginine, 30 % de l'histidine, 50 % de la méthionine, 30 % de la tyrosine, mais aucune combinaison avec le tryptophane. Cette dernière a été mise en évidence de plusieurs façons dans d'autres circonstances (35-50-64-122).

La fonction amine primaire n'est d'ailleurs pas seule à promouvoir la réaction brune. Les fonctions amines secondaires, celles des phosphoaminolipides (94), les radicaux $>$ NH imidés (7), imidazols (50) ou guanidyliques (115), les imines (33-144) peuvent réagir ainsi que les acides alcools à bas poids moléculaire (103).

Du côté des sucres, le rôle essentiel revient à la fonction aldéhyde comme en témoigne l'inhibition par SO_2 ou le bisulfite (*), l'hydroxylamine ou l'acide cyanhydrique (65-93-94-114). L'intensité de brunissement varie suivant la structure de la chaîne. Maillard indique qu'avec la glycine elle diminue dans l'ordre : xylose, arabinose, fructose, galactose, mannose, glucose. Si le classement tient compte de la vitesse de réaction au lieu des couleurs, l'ordre n'est plus le même. LEWIS & LEA (101) faisant réagir sur la caséine à 25°C le xylose, l'arabinose, le glucose, l'acide galacturonique, le lactose, le maltose, l'acide glycuronique, le fructose trouvent que la perte d'azote aminé pour 100 par jour décroît dans l'ordre indiqué comme : 19,7 - 14,6 - 5,3 - 4,2 - 4,1 - 3,6 - 2,4 - 0,4; le brunissement se manifeste en même temps sans lui être proportionnel.

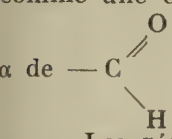
La réactivité diminue donc (comme la capacité réactionnelle des fonctions aldéhyde et cétone) des aldopentoses aux aldohexoses, puis aux aldodisaccharides et enfin aux cétohexoses très peu réagissants. L'acide glycuronique est relativement lent en raison de sa cyclisation en lactone. Les polyoses : dextrine, agar, gomme arabique peuvent se combiner avec la lysine mais non avec l'arginine (50); un polysaccharide aussi pauvre en radicaux $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$ que l'amidon est encore sujet à se combiner aux protéines [PRZYLECKI & coll. (in 33)].

Les dérivés glucidiques à chaîne carbonée courte sont au contraire plus réagissants que les sucres, tels les aldéhydes glycoliques et glycériques (7) le méthylglyoxal

(*) Ce mode d'action du bisulfite est contesté par LEWIS & Col. (103).

le furfural et l'hydroxyméthylfurfural. Ces trois derniers composés qui se forment par dégradation des sucres en milieu suffisamment alcalin ou acide, ont même été considérés comme les intermédiaires indispensables de la réaction (33-144). Bien que leur présence ou celle de leurs complexes aminés aient été fréquemment signalées dans les milieux réactionnels (25-144) il est maintenant établi que le brunissement peut se développer en leur absence (7-71-96).

Hurd & Kelso (79) suivis par Beacham & Dull (7) envisagent le brunissement comme une condensation du type Mannich impliquant nécessairement un hydroxyl en



α de $-C(=O)-H$ qui réagirait sur le $-CH_2-$ contigu de $-CH(NH_2)-COOH$.

Les réactions brunes données par certains acides-alcools de formule voisine des sucres : acides ascorbique, citrique, malique (144-93) trouveraient là une explication. Cependant d'autres modes de liaison existent puisque les aldéhydes éthylique et propylique sont capables de brunir les protéines [Mohammad & coll. (115)]. Parmi ceux qui sont envisagés figurent la formation de pont interprotéines (33-71-93) à la manière des ponts méthylène créés par le formol (59-63) et qui ont été trouvés également avec l'acétaldéhyde (115). Bien que le formol et l'acroléine ne produisent aucune coloration, il est permis de se demander quel sera le comportement des aldéhydes aliphatiques telles qu'heptylique, épihydrique, etc... qui se forment au cours de l'autoxydation des graisses très insaturées des poissons et se trouvent en présence d'une protéine dont la teneur en lysine est relativement élevée (cf. tableau XI). Sans doute le taux des lipides est très bas dans le muscle de morue (13) mais les constituants responsables du brunissement figurent précisément souvent pour un poids infime dans le produit qui en est le siège. Tels sont le glucose dans le blanc et le jaune d'œuf déshydraté (33-94) ou le ribose venant de la décomposition des nucléotides dans le poisson [Tarr (155)].

Si le jaunissement de la morue est effectivement dû à une réaction du type Maillard, il doit être sensible aux mêmes facteurs et se manifester dans des conditions analogues.

La réaction de Maillard débute par une phase de latence pendant laquelle les corps formés sont fluorescents mais incolores (71-97-114-115). Puis la coloration apparaît et augmente proportionnellement au temps (114). Certains des composés bruns sont fluorescents (25-65-71).

Si la température s'élève, la rapidité de l'évolution augmente considérablement. Alors que la vitesse de la plupart des réactions chimiques double quand la température augmente de 10°C, celle de la perte des $-NH_2$ libres de la caséine en présence de glucose est multipliée par 5,4 (coefficient Q_{10}); lorsque le mélange est porté de 15° à 25°C dans une atmosphère à 70 % d'humidité relative, le Q_{10} du brunissement est un peu plus fort (95). Celui de la « réaction brune » dans les jus d'orange est à peu près 4 (144).

La réaction dépend de l'humidité ambiante. Elle ne saurait exister en milieu anhydre; d'après Lea & Hannan (95-96) elle n'est complète que si l'eau forme une couche mono-moléculaire entre le sucre et la protéine, ce qui correspond dans le cas du mélange glucose-caséine à une humidité atmosphérique de 60 à 80 %. L'humidité relative à laquelle le brunissement est maximum n'est pas nécessairement celle où il il est le plus rapide. L'humidité relative modifie non seulement la proportion des corps initiaux qui réagissent mais encore la nature des composés qui se forment (71). L'eau libérée par la réaction tend à faciliter le brunissement dans les milieux déshydratés (71-95).

La coloration est conditionnée par le pH. Dans le mélange caséine-glucose, sa vitesse est une fonction linéaire du pH entre 3,0 et 8,0; au delà des réactions secondaires de décomposition empêchent d'en juger (93-94-95). D'autres mélanges sont sen-

TABLEAU XI. - *Teneur en acides aminés de la protéine musculaire de morue et d'églefin, comparée à quelques protéines types : végétale ou animales*

Résultats exprimés en g acide aminé pour 100 protéine supposée à 16 p. 100 d'azote.

	GLUTEN	CASÉINE*	ŒUF ENTIER	BŒUF (muscle maigre)	MORUE	MORUE	MORUE	MORUE	MORUE** *Gadus callarias*	MORUE	EGLEFIN	EGLEFIN
Arginine	1.89	4.84	9.70	10.10	6.8	6.26	9.0	5.58	6.68	11.25	5.70	6.1
Lysine	1.23	7.72	7.80	8.15	8.0	8.40	4.8	6.83	8.35	11.55	6.41	8.8
Histidine	0.97	3.39	3.64	4.40	4.8	2.04	1.6	1.72	2.29	2.0	1.17	2.1
Tryptophane	1.24	1.70	1.63	1.46	2.1	1.28	0.67	1.06		0.76		1.0
Tyrosine	1.34	5.70			2.0	4.54	4.75		2.46	1.86		
Phénylalanine	4.08	3.88	6.10	3.55	1.1	4.28	14.4		2.31			3.9
Cystéine-cystine		0.25			0.6	1.04	1.8	1.41		0.88		
Méthionine	1.43	1.40	3.88	4.12	0.3	3.16	2.2					3.0
Sérine		0.43			1.8	4.94	3.5		0.51			
Thréonine			4.94	5.14		4.52	0.57					4.9
Leucine	8.60	7.92	9.70	7.70	7.5		16.3		2.46			8.1
Isoleucine		1.43	7.00	5.70	1.5							5.5
Valine	3.27	7.93	7.20	5.20	3.7		0.66		3.88			5.3
Alanine	5.02	1.85			5.7		5.1		3.53			
Glycine	8.62	0.45					1.6		traces			
Ac. glutamique	26.78	21.77			7.5		22.3		5.24			
Ac. aspartique	9.60	4.10			0.6				0.61	14.45		
Proline	8.05	8.40			2.8				1.68			
Hydroxyproline		0.23			0.9							
Ac. hydroxyglutamique		10.50										
	PAODA (121 *bis*)	SUTERMEISTER & BROWNE (146)	EDWARDS & COLL. (49)	ABDERHALDEN & COLL. (in 66)	GEIGER (66)	GEIGER (66)	GEIGER (66)	GEIGER (66)	BEARD (8)	SHARP (134)	GEIGER (66)	NEILANDS & COLL. (in 81)

(*) Valeurs données par S & B comme les plus probables parmi celles collectées.
(**) mg pour 10 g chair sèche.

sibles au pH dans un intervalle plus étroit [Przylecki & coll. (in 33)]. La réaction peut être plus lente à un pH bas mais arrive au même terme qu'à un pH plus élevé.

En résumé, dans la mesure où la morue est le siège d'une réaction de Maillard elle doit jaunir quand la température est haute et l'ambiance humide. Ces deux facteurs essentiels de la réaction contribueront encore indirectement à son développement en favorisant l'altération et par là, l'augmentation du pH. Par ailleurs si les dérivés d'oxydation des graisses entrent en jeu, la température interviendra une troisième fois en tant qu'accélérateur de l'oxydation. Interviendra de même toute substance susceptible de catalyser l'oxydation telle l'hémoglobine qui subsiste dans les tissus mal saignés.

Les effets chimiques de la « réaction brune » sont plus difficiles à mettre en évidence dans le poisson salé : d'une part, les protéines sont dénaturées par le sel antérieurement à tout brunissement, d'autre part le deuxième terme de la réaction d'origine glucidique ou lipidique ne peut exister qu'à l'état de traces et se prête mal au dosage.

Quant au sel, son influence sur le jaunissement se conçoit mal *a priori*. Si le jaunissement résulte d'une oxydation, il peut être catalysé par l'ion Cl^-; mais l'effet modérateur des ions calcium et magnésium est moins évident.

Les travaux antérieurs rapportent qu'ils se fixent comme Cl^- aux points fragiles de la molécule protéique et contribuent à la protéger contre les scissions enzymatiques. Mais en retardant la pénétration du sel, ils favorisent l'altération. La présence de Ca^{++} et Mg^{++} est favorable à un développement bactérien abondant tant que leurs concentrations n'atteignent pas des valeurs élevées. Enfin, l'hypogroscopicité des sels de magnésium nuit à la conservation en maintenant une humidité superficielle néfaste.

Aucune de ces observations ne laisse entrevoir le mode d'action des différents ions dans le jaunissement. En admettant qu'une oxydation intervienne dans la réaction, il est possible que les ions calcium et magnésium se combinent à des éléments minéraux ou organiques pour former une couche saline isolant le muscle de l'oxydation externe.

Signalons enfin que la présence éventuelle de substances pro- ou antioxydantes variables suivant la provenance des sels serait susceptible de favoriser ou d'inhiber la « réaction brune » telle qu'elle est envisagée ici.

A l'issue de cette discussion préliminaire, le jaunissement se présente comme une conséquence :

- soit d'une coloration par les sels de fer.
- soit d'une dessiccation superficielle.
- soit d'une réaction chimique chromogène faisant intervenir d'une part les protéines riches en acides diaminés, d'autre part les sucres ou les dérivés d'oxydation des graisses. Dans ce cas le phénomène participerait à un ensemble fort complexe soumis à de nombreuses influences physiques et chimiques dont les combinaisons multiples peuvent aboutir aux résultats d'apparence incohérente constatés par les professionnels.

Les observations et les expériences qui sont rapportées ici ont été conduites dans le but de rechercher laquelle des trois hypothèses résistait le mieux à l'examen.

DEUXIEME PARTIE

MODALITÉS DU TRAVAIL INDUSTRIEL

CHAPITRE I

LE TRAITEMENT DE LA MORUE

I. — LE TRAVAIL A BORD DES CHALUTIERS FRANÇAIS DE GRANDE PÊCHE SALÉE

La pêche au chalut et le travail du poisson à bord ont été maintes fois décrits par les spécialistes de la pêche. Mais l'influence des conditions de capture et de manipulation sur la qualité n'a guère été envisagée que dans le cas du poisson frais. Sans doute le poisson salé est moins fragile. Cependant sa conservation, comme celle des autres matières biologiques peut dépendre de la manière dont il est traité pendant la préparation, puis le stockage. Aussi les différentes phases du travail du poisson ont-elles été étudiées à nouveau sur place du point de vue des transformations chimiques qu'elles conditionnent.

Les observations relatées ci-dessous ont été relevées pour la plupart pendant la première campagne 1952 (mars, avril, mai) à bord de l'un des plus grands chalutiers français le « Minerva ». D'après les informations recueillies par ailleurs, les autres bateaux opèrent de même aux quelques variantes près, inévitables dans une industrie non mécanisée qui procède de l'art culinaire.

La pêche.

Rappelons brièvement quelques notions générales sur la grande pêche au chalut. Elle est pratiquée par des bateaux de fort tonnage à coque métallique :

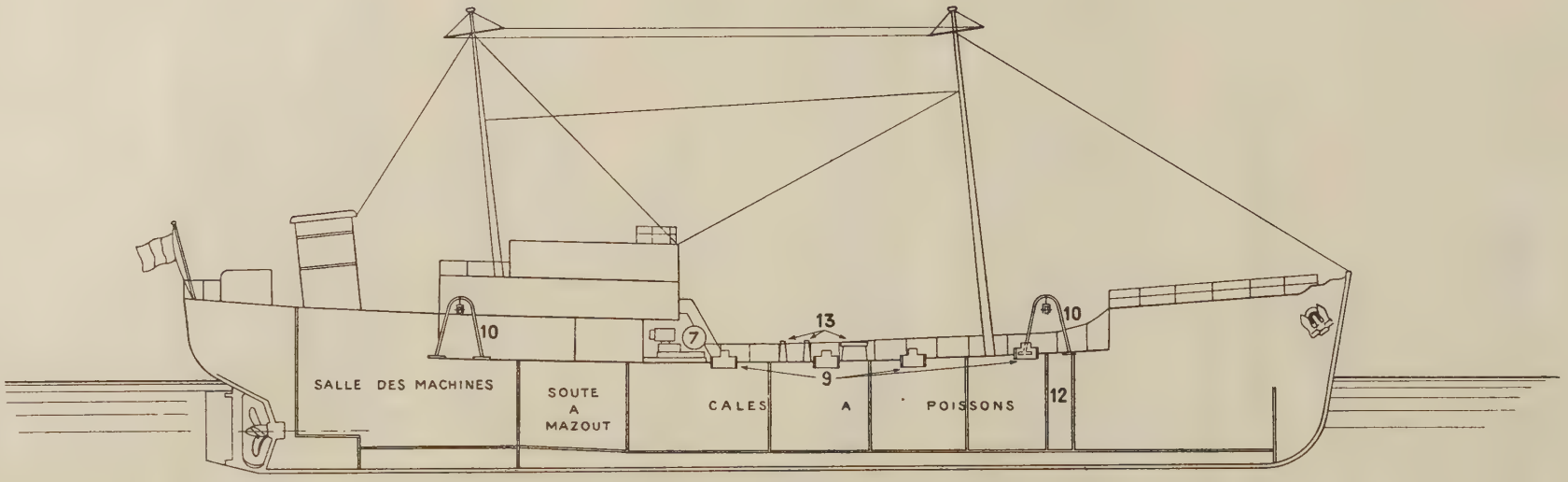
— longueur hors tout : 42 à 73,5 m. — largeur : 8 à 11,75 m.
— jauge brute : 380 à 1400 tonnes. — creux : 4,6 à 6,30 m.
— capacité des cales : 285 à 1500 m³. — équipage : 22 à 60 hommes.
vitesse : 11 à 12 nœuds (*)

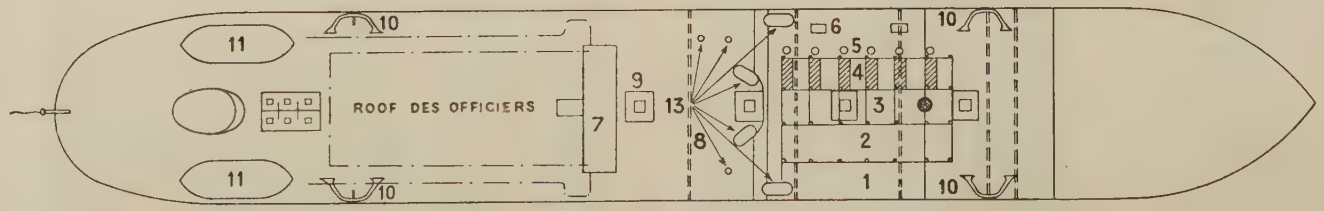
La région du pont comprise entre le château avant et la passerelle forme un plan complètement dégagé, presque au ras de l'eau qui représente suivant l'importance du bateau de 1/4 à 1/3 de la surface totale du pont, supposé dépourvu de superstructures (fig. 5).

Pendant la pêche la moitié avant de ce plan est compartimentée en 5 couloirs dits « parcs » au moyen de fortes planches engagées dans les glissières de poteaux métalliques, fixés dans le pont à intervalles réguliers. Les cloisons ont environ 1 m de haut. Chaque parc est affecté à l'une des phases de travail (fig. 6 & 7).

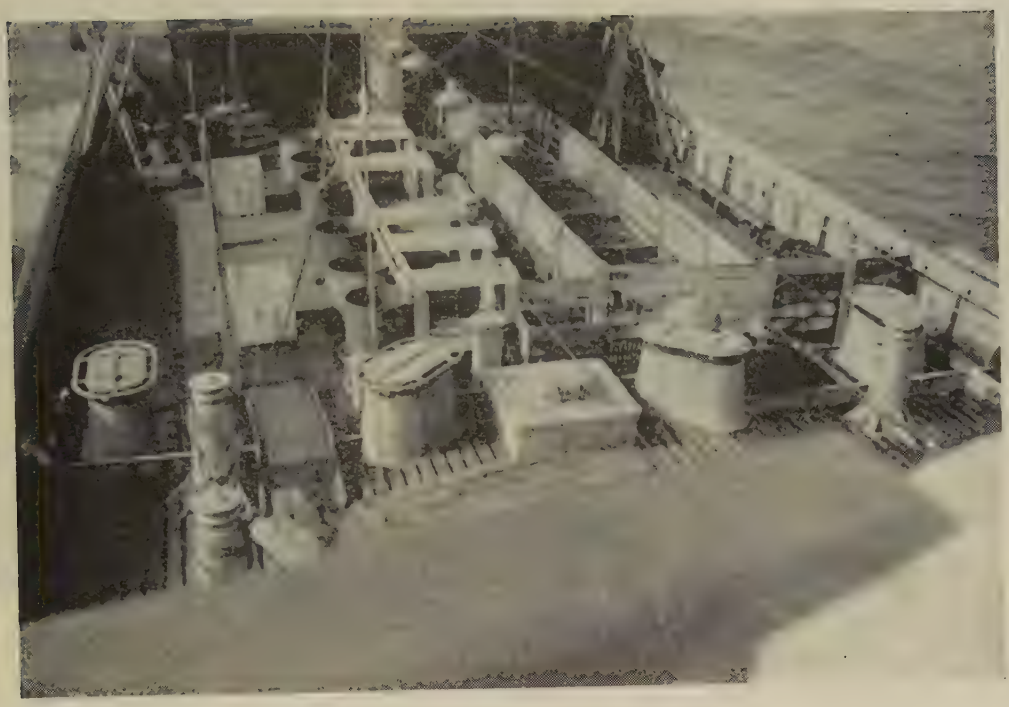
Le chalut, énorme poche de filet ayant de l'ordre de 50 à 60 m de long, sur 10 m de large et 4 à 5 m de haut en état de fonctionnement, est divisé en 4 sections de longueur inégale : les « ailes », la « gueule », le « gorget » et enfin le « cul » dans lequel vient s'accumuler le poisson (fig. 8). Le chalut mouillé à tribord vient se

(*) Nœud = 1,852 km. à l'heure.



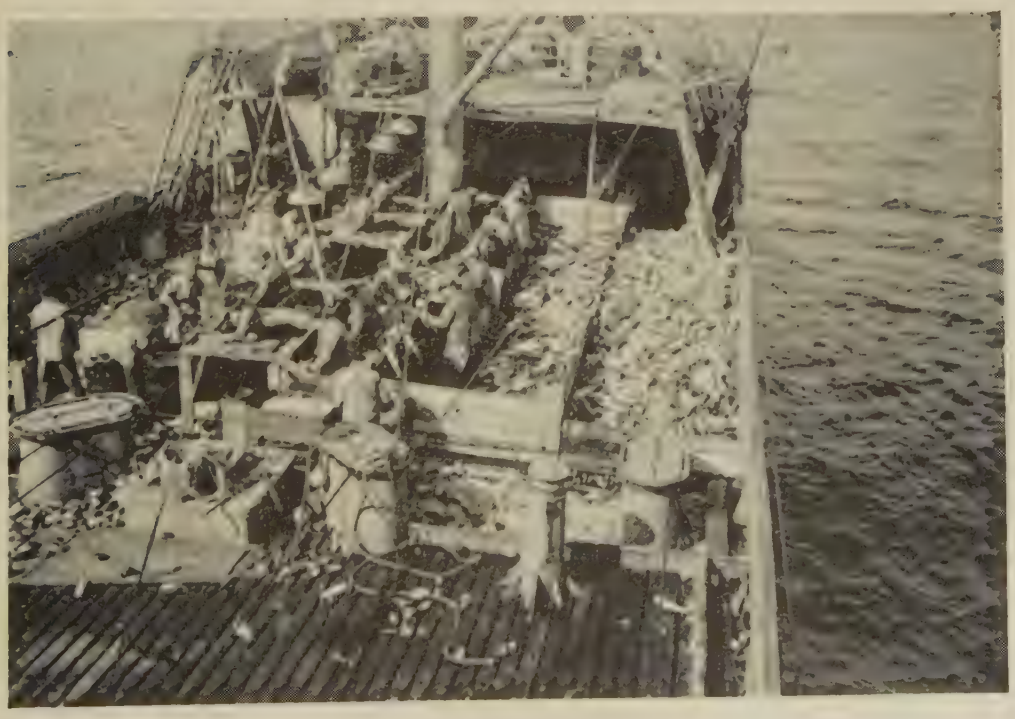


1 Parc de triage
2 Parc d'ébreuillage
3 Parc de décollage
4 Parc de tranchage
5 Baille de lavage
6 Baille de rinçage
7 Treuil
8 Partie du pont où est affalé le chalut
9 Panneaux de cale
10 Potence de chalut
11 Chaloupes
12 Cale à sel
13 Poupées



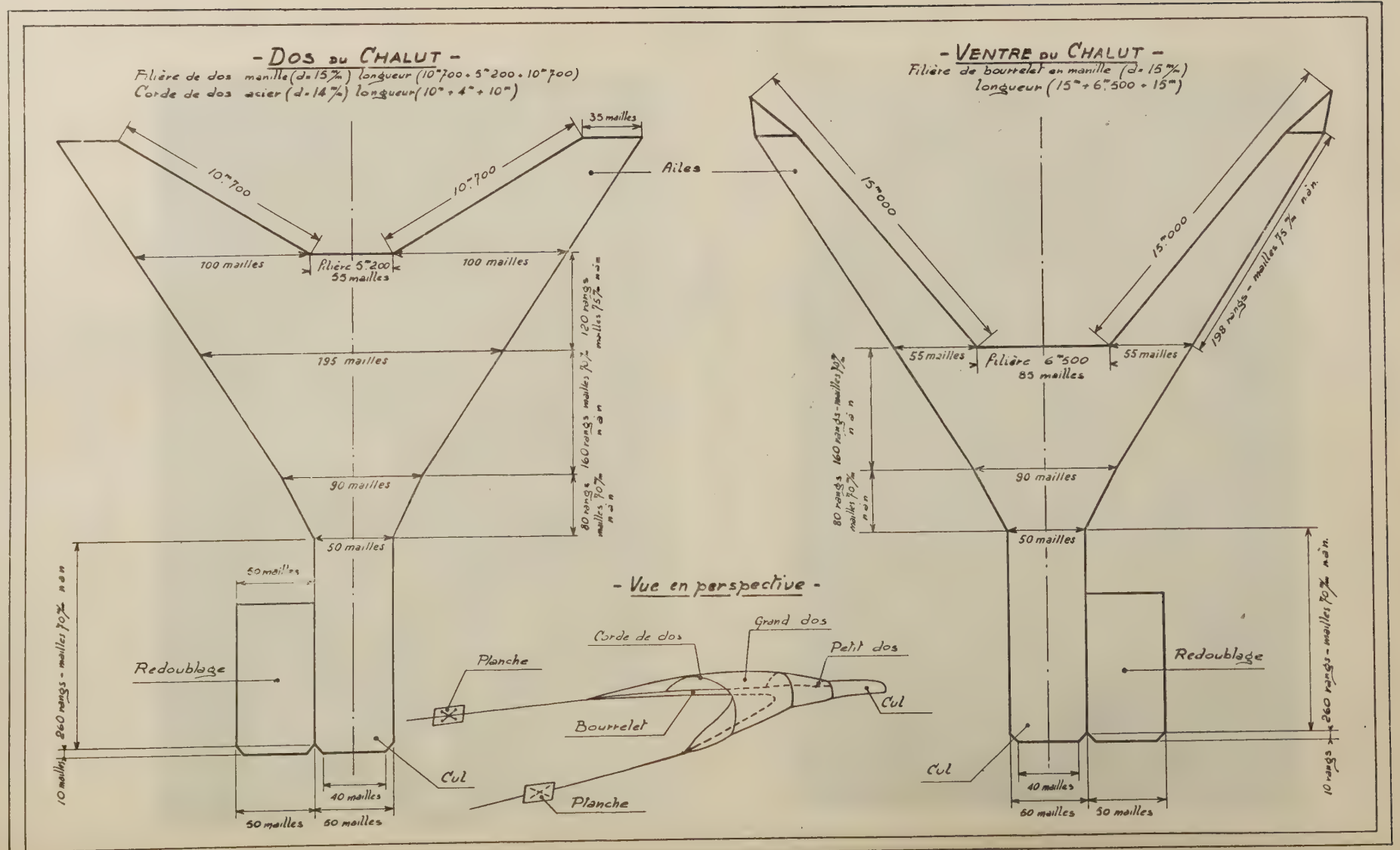
(Photo Gras.)

FIG. 7. - *Vue des installations pour la préparation du poisson sur le pont d'un chalutier de grande pêche salée.*



(Photo Gras.)

FIG. 9. - *Vue du pont du chalutier en pleine activité.*


- Dos du Chalut -
Filière de dos maille (d = 15 %) longueur (10 m 700 + 5 m 200 + 10 m 700)
Corde de dos acier (d = 14 %) longueur (10 m + 4 m + 10 m)
35 mailles
Ailes
10 m 700
10 m 700
100 mailles
Filière 5 m 200
55 mailles
100 mailles
195 mailles
120 rangs mailles 75 % n a n
160 rangs mailles 70 % n a n
90 mailles
80 rangs mailles 70 % n a n
50 mailles
50 mailles
Redoublage
260 rangs - mailles 70 % n a n
10 mailles
40 mailles
50 mailles
50 mailles
Cul
- Vue en perspective -
Grand dos
Corde de dos
Petit dos
Planche
Cul
Bourrelet
Planche
- Ventre du Chalut -
Filière de bourrelet en maille (d = 15 %)
longueur (15 m + 6 m 500 + 15 m)
15 m 000
15 m 000
198 rangs - mailles 75 % n a n.
55 mailles
Filière 6 m 500
83 mailles
55 mailles
160 rangs - mailles 70 % n a n
80 rangs mailles 70 % n a n
90 mailles
50 mailles
Redoublage
260 rangs - mailles 70 % n a n.
10 rangs
Cul
40 mailles
60 mailles
50 mailles

(Photo Gras.)

(Photo Gras.)

Fig. 10 (à gauche). — *Eviscération des morues.*

Fig. 11. — *Tranchage.*

placer derrière le bateau qui le traîne sur le fond à la vitesse approximative de 3 à 4 nœuds jusqu'à ce qu'il soit jugé plein.

La mise à l'eau dure environ 15 min, le trait proprement dit de 30 min à 2 h, suivant l'abondance du poisson, la moyenne étant 1 h. 15 à 1 h. 30.

A la fin du trait, le chalut est ramené à tribord. Les ailes et la gueule sont hissés sur le pont, le gorget renfermant la grosse masse du poisson reste dans l'eau le long du bastingage, tandis que le cul contenant une palanquée, ou « pale » est amené au-dessus du premier parc et vidé en dénouant le cordage qui maintenait le fond fermé comme une bourse. Il est refermé, remis à l'eau, rempli à nouveau en y faisant glisser le poisson mis en réserve dans le gorget, hissé à bord, vidé et ainsi de suite jusqu'à épuisement. Le vidage du chalut dure au total de 10 à 45 minutes selon l'importance des prises.

Un trait de chalut peut rapporter jusqu'à 12 pales, mais si la pêche est pauvre, il peut n'en compter qu'une. Une moyenne de 2 à 3 pales par trait constitue une bonne pêche. La pale correspond à peu près à 1 tonne de poisson salé débarqué, soit environ 1,7 tonnes prêt à saler et 3,5 tonnes à l'état frais, c'est dire que le pont peut recevoir entre 1 et 42 tonnes de poisson à chaque trait. Etant donné que les traits sont allongés ou raccourcis d'après l'abondance de la pêche, les fluctuations du tonnage horaire sont encore amplifiées. La chaîne de travail prévue pour écouler 5 à 6 tonnes/heure n'est pas mise en route tant que les apports sont inférieurs à 1,5 tonne environ et s'engorge s'ils sont trop forts. Le capitaine peut même être obligé d'arrêter la pêche.

Le poisson collecté à la fin du trait de chalut tombe vivant sur le pont et ne meurt guère que 1 h. 15 à 1 h. 30 plus tard. Mais s'il a été pris au début, il arrive mort ou exténué de s'être débattu et d'avoir été compressé par le déplacement de toute la masse pêchée et il meurt presque aussitôt.

D'autre part, le filet ramasse pêle-mêle mâles et femelles de tailles différentes sur le point de pondre ou ayant déjà frayé. Aussi la matière première présente-t-elle dès l'origine des différences de composition notables.

La préparation du poisson.

La première tâche consiste à ***trier*** les espèces à saler : morue, églefin, colin noir, flétan (*) de celles qui seront simplement rejetées à la mer comme « faux poisson ». Les proportions relatives des unes aux autres varient beaucoup, mais le tonnage de faux poisson est rarement important, car l'exploitation systématique a lieu de préférence là où la morue voyage en bancs serrés devant lesquels les espèces plus petites fuient.

Le triage est fait au moyen d'une forte tige en fer recourbé que les hommes piquent dans la tête des poissons pour les faire passer un à un dans le parc voisin. Il commence toujours au moins une demi-heure avant la fin du trait, même s'il reste du poisson dans le parc 2 afin que le parc de triage soit vidé et lavé quand la première pale du trait suivant arrive.

Dans le parc 2 a lieu l'***éviscération.*** Elle est pratiquée lorsque le plus grand nombre des poissons est mort, c'est-à-dire après une attente de 1 h 30 à 2 h (durée d'un trait). La morue fichée par la nuque sur un croc fixé le long du parc est ouverte d'un coup de couteau d'une opercule à l'autre; puis de la gorge à l'anus (fig. 10). Les viscères sont détachées à la main et posées dans une gouttière qui les dirige vers le poste de traitement des foies. La morue est alors culbutée dans le parc 3 où elle sera décapitée.

Le parc d'ébreuillage est le principal point d'engorgement de la chaîne de travail, car il forme charnière entre deux séquences conditionnées l'une par le succès de la pêche, l'autre par la dextérité des hommes. Lorsque la pêche dépasse un certain volume, les hommes dont le nombre est limité par l'emplacement disponible, ne peuvent plus suivre son rythme. Afin d'éviter un encombrement qui diminuerait le débit dans la fin de la chaîne, le poisson éviscéré est laissé momentanément sur place. Il risque d'être enseveli sous une nouvelle charge venant du triage, tandis que des morues peuvent au contraire être ébreuillées vivantes et passer immédiatement dans les parcs 3 et 4. Les différences biochimiques individuelles déjà signalées après la pêche, seront encore plus accusées à l'issue de ce brassage.

Au cours de l'éviscération, la morue saigne abondamment et il est souhaitable que l'évacuation du sang soit aussi complète que possible. Si du sang reste en quantité dans les vaisseaux au moment du tranchage, il continue à sourdre après le lavage et forme des taches indélébiles dans la chair, comme celles dues à un traumatisme. Elles s'alignent, en particulier, aux points de jonction des vaisseaux sanguins avec l'aorte, à l'emplacement des apophyses de la colonne vertébrale et sont nommées « chapelet » en raison de leur régularité. C'est une cause de dépréciation. Aussi les plus belles pièces sont-elles saignées par incision de la carotide dès le triage, par les équipages soucieux de qualité. Les piqûres dans le muscle en cours de triage laissent des marques aussi préjudiciables.

Lorsque la morue est éviscérée vivante, le sang jaillit pendant 15 à 20 sec puis le filet s'amenuise pour tomber goutte à goutte après 15 à 20 min et cesser complètement après 45 min. Après le séjour moyen de 1 h 30 sur le pont qui précède normalement l'ébreuillage, le sang est plus noir, mais il s'écoule à peu près de même. Par contre, il coule difficilement et en petite quantité si l'attente se prolonge plusieurs heures (cas de la pêche pauvre).

L'attente de 1 h à 1 h 45 prévue entre l'éviscération et le décollage suffit largement au saignement, mais elle peut devenir presque nulle en temps d'abondance quand les cargaisons venant des différents traits se mélangent presque à chaque poste au lieu de se succéder. Nous verrons ultérieurement que la qualité en souffre. Il en est de même sur les bateaux où le décollage et le tranchage sont toujours entrepris immédiatement après l'ébreuillage.

(*) Les deux dernières espèces ne sont salées que si la pêche est pauvre.

Tableau XII

Températures en degrés C relevées au poste de lavage						Observations climatiques
Air sur le pont	Eau froide arrivée	Eau tiède arrivée	Eau lavage surface	Eau lavage sortie	Eau de rinçage	
— 1	+ 3	+ 30	+ 5	+ 8	+ 3	Temps froid. Mer
»	»	»	+ 4	+ 8,5	»	assez agitée.
+ 1,5	+ 1,5	+ 36	+ 14	+ 18	+ 1,5	Légère brise. Neige
»	»	»	+ 6	+ 7	»	abondante.
»	»	»	+ 10	+ 9	»	
+ 7	+ 3	+ 32	+ 3	+ 3	+ 3	Mer agitée. Vent.
»	»	»	+ 7	+ 7,5	»	Pluie abondante.
»	»	»	+ 8,5	+ 9	»	
+ 4,5	— 0,5	+ 29	+ 6	+ 8	— 0,5	Beau temps. Banquise
»	»	»	+ 3	+ 5	»	proche. Mer calme.
»	»	»	+ 6,5	+ 7	»	

La morue est ensuite ***décapitée*** au couteau, la nuque calée sur le tranchant d'une planche. Dès qu'elle est posée sur la table du ***trancheur*** dans le parc 4, il finit de l'ouvrir et détache la colonne vertébrale sur les 2/3 de sa longueur, en ramenant adroitement vers le collet (*) le couteau à bout carré qui vient de fendre la morue jusqu'à la nageoire caudale (fig. 11). De là le poisson tombe dans une cuve cylindrique, nommée « baille » remplie d'eau de mer où il sera lavé.

Le ***lavage*** est plutôt un grattage superficiel dans l'eau, qui a pour but d'éliminer aussi bien les débris des viscères adhérents que le sang, l'huile et les fèces répandus et plus ou moins imprégnés dans la chair. Il est fait au moyen d'une barre de fer creusée en gouttière à son extrémité, nommée cuiller à énocter, destinée surtout à vider facilement le sang qui s'amasse dans la cavité à la cassure de la colonne vertébrale. Cette précaution recommandable n'est d'ailleurs plus en usage que sur de rares chalutiers. Certains ont même renoncé au lavage à la main : ils empilent les morues par 4 ou 5 dans des paniers en treillage qui sont fortement secoués dans l'eau. De telles simplifications ne sont pas de celles qui soient à préconiser.

L'eau se salit rapidement malgré son renouvellement constant; elle est vidée quand elle devient rouge. Sa température basse rend le lavage très pénible. Aussi la plupart des chalutiers sont-ils équipés pour la réchauffer soit par injection de vapeur, soit en laissant couler un filet continu d'eau tiède où l'homme peut se réchauffer les mains. L'ordre de grandeur des élévations de température qui en résultent est donné par le tableau XII. Les mesures ont été relevées par mauvais temps ou par froid vif, c'est-à-dire quand les hommes cherchent à éviter d'ouvrir les robinets d'eau froide. Les températures varient d'une baille à l'autre suivant l'endurance du mousse préposé au lavage, mais demeurent presque toujours inférieures à 10°C. Elles seraient probablement plus élevées s'il y avait eu injection de vapeur dans l'eau.

La température du poisson en est-elle affectée dans les conditions habituelles du travail? Il ne semble pas. Au début du tranchage, la morue est lavée dès qu'elle

(*) Collet : région de la ceinture scapulaire chez le poisson préparé pour la conservation.

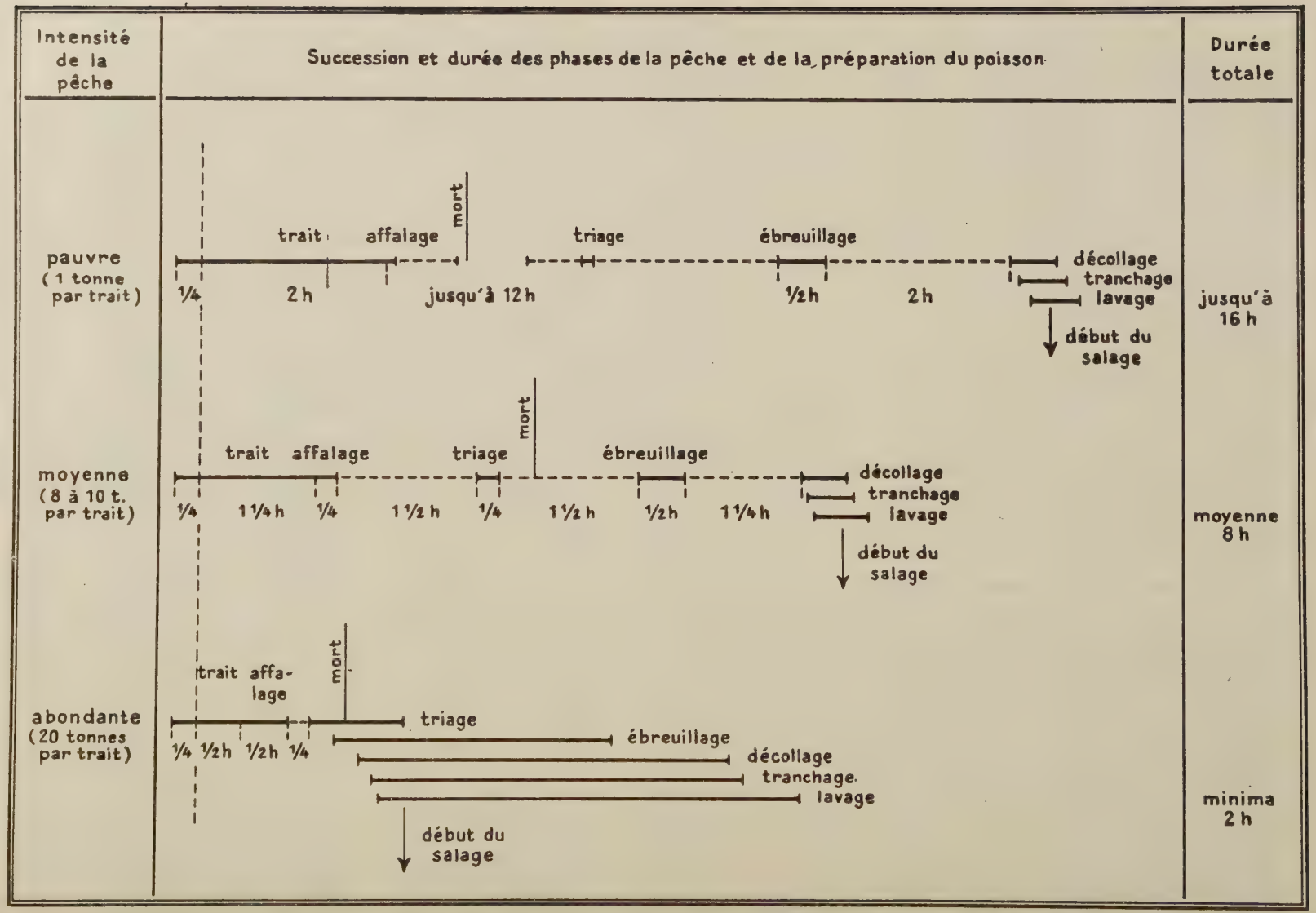


FIG. 12. — *Variation de la durée entre la capture et le salage suivant l'abondance de la pêche.*

ombe dans la baille et sortie aussitôt. Par la suite elle peut y demeurer de 30 à 45 min t souvent plus d'une heure du fait de l'accumulation du poisson. Néanmoins la tem-érature du muscle à 1 ou 2 mm. de la surface n'est que 2° à 2°5C (*) après une immer-ion de 1 heure environ à 12°C. Elle peut être normalement plus élevée en saison haude : des valeurs moyennes de 3°5 et 6° ont été relevées respectivement pendant demi-heure qui suit l'affalage, puis 1 h. plus tard (juillet 1948 - Cap Nord (31).

Le lavage est parfois suivi d'un rinçage de quelques minutes dans un bac ali-enté exclusivement en eau de mer froide courante. Peu de bateaux le pratiquent algré le surcroît de propreté qu'il apporte en compensation d'un encombrement assez aible (2 bailles de rinçage pour 6 de lavage) et d'une perte de temps minime. La orue est reprise avec une fourche en fer à deux branches et empilée à raison de 85 90 kg dans des paniers métalliques qui sont vidés dans une manche en toile assu-ettie au panneau de cale.

A ce moment le poisson est pêché depuis 8 h en moyenne, mais peut compren-re une faible proportion d'individus qui ont parcouru la chaîne en 3 h environ ou u contraire en 14 à 15 h. La figure 12 illustre les cas extrêmes comparés à la oyenne.

Etant donnée la rapidité de l'évolution biochimique *post-mortem* chez le pois-on de chalut, accélérée encore par les meurtrissures subies pendant le travail, le uscle prêt à saler se trouvera dans des états qui peuvent être très divers. Certains ontiendront encore sinon du glycogène, du moins des hexosesphosphates, tandis que disparition de l'acide lactique et la réduction de l'oxyde de triméthylamine seront n cours chez les plus anciens (cf. travaux Beatty & Collins (10) Collins (29) Tarr 54)). Des dissemblances aussi marquées se rencontrent rarement entre deux poissons uxtaposés dans la cale mais affectent des « passages » qui se succèdent au gré des asards de la pêche.

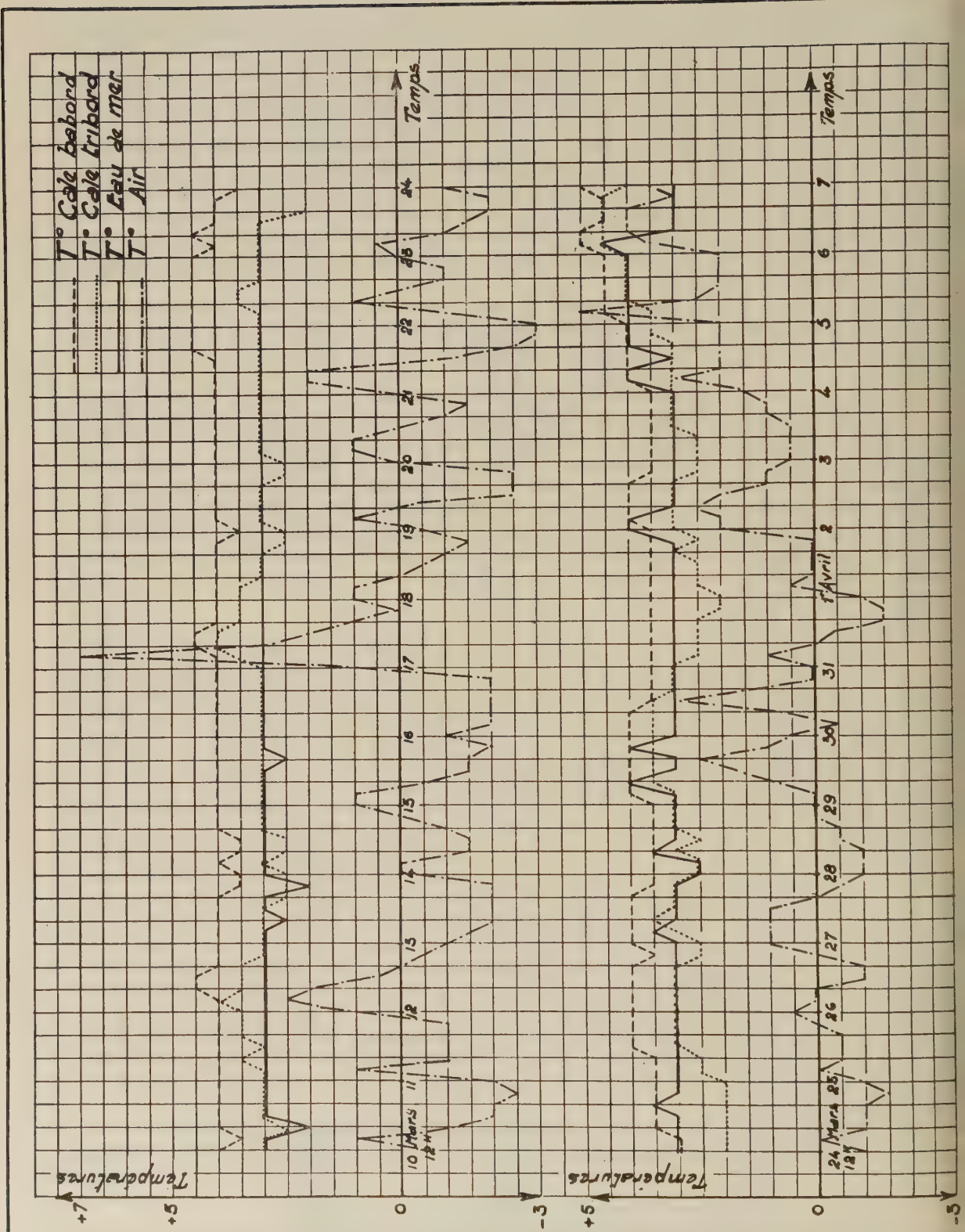
e salage.

L'emplacement réservé à l'entreposage du poisson salé dans les grands chalu-ers, se trouve immédiatement sous le pont où la morue est travaillée et s'étend sur ute la profondeur de la coque depuis la salle des machines jusqu'au gardinet situé ous le chateau avant. Il est souvent divisé dans la longueur en 4 cales à peu près de ême taille, communiquant entre elles par une ouverture verticale large de 1,20 m nviron (des planches viennent l'aveugler quand le niveau du poisson monte dans les ales). Sur les bateaux plus petits qui se livrent alternativement à la pêche fraîche et alée, les cloisons sont plus épaisses parce que calorifugées et plus inégalement dis-ibuées.

A l'arrivée sur les lieux de pêche, le fond de la cale où le salage sera com-encé est partiellement dégagé du sel qui s'y trouvait répandu à titre de lest. La mo-ue qui tombe dans la cale est reprise à la fourche pour être envoyée à portée de ain du saleur. Celui-ci la pose à plat, la chair au-dessus et jette le long de la colonne ertébrale le sel qu'il tient sur son « pelot » (**) de façon à ce qu'il se répartisse sur ute la surface; la quantité de sel est proportionnée au poids estimé du poisson. Une utre morue est posée tête-bêche ou parallèlement de façon à former un plan gros-èrement parallèle au plancher et la pile s'édifie sur 1,50 m de large environ, d'un ord à l'autre du bateau. Les collets sont toujours tournés vers l'extérieur des piles fin de draîner la saumure qui ne tarde pas à s'égoutter. Elle s'écoule par les trous r és régulièrement dans le fond et les parois, et se rassemble dans le double fond où elle est pompée.

La première pile est appuyée à la cloison. Quand elle atteint environ 1,50 m haut, la seconde, puis la troisième sont commencées un peu plus larges et mon-

(*) Mesure par couple thermoélectrique munie d'une aiguille intradermique.
(**) Pelot: petite pelle carrée, en fer, de 15 cm de côté environ, à manche très court.


T° Cale babord
T° Cale tribord
T° Eau de mer
T° Air
Temps
Températures
10 Mars 12h
24 Mars 12h
1er Avril
+7
+5
0
-3
-5

tées contre elle jusqu'au même niveau. Elles sont alors couvertes d'une toile de chanvre brut, tissée assez serré nommée « prélard » qui recevra le sel pelleté du fond de la cale pour permettre de poursuivre la pile 1. Le remplissage est continué en gradin sur toute la longueur des cales de telle sorte que le sel puisse toujours être envoyé auprès du saleur par pelletage.

Peu à peu le poisson se tasse. Pendant les derniers jours de pêche, une ultime couche de morue rangée horizontalement vient compléter les piles, quelquefois jusqu'au ras du pont, et les imbiber de saumure fraîche pour compenser la dessiccation due au pressage prolongé.

Trois équipes de 3 à 4 saleurs chacune se relaient au long de la journée sans que des différences marquées puissent être relevées dans leur travail. De temps à autre, le chef saleur défait une pile et s'assure que le sel a été mis en quantité suffisante. Les proportions variables suivant la qualité du sel et la taille du poisson, oscillent d'un bateau à l'autre de 24 à 38 pour 100 de morue tranchée (moyenne 32), c'est-à-dire de 40 à 70 pour 100 de morue salée (moyenne 55). La tendance générale est de s'approcher le plus près possible du minimum indispensable. Théoriquement 28,4 kg de ClNa pur et sec suffisent à saturer l'eau de 100 kg de poisson à 0°C, mais il faut davantage de sel en raison de l'eau et des sels magnéso-calciques qu'il contient. Les valeurs plus faibles annoncées sont probablement dues en partie à l'estimation très approximative du poids de sel inutilisé en fin de campagne, mais quelquefois elles correspondent à des cargaisons réellement salées au-dessous de la saturation. L'insuffisance ou l'excès de sel restant en cale après déchargement (sel de coussin) vient prouver que la juste mesure n'a pas été trouvée.

L'importance supposée de la température dans les phénomènes de jaunissement a conduit à effectuer des relevés dans les cales avant et pendant le chargement, puis au débarquement. L'enregistrement continu pendant 4 semaines de pêche (10-3-52 au 7-4-52) (cf. fig. 13) montre que la température des cales vides est voisine de celle de l'eau de mer, c'est-à-dire dans le cas présent qu'elle est à peu près stable aux environs de 4°C (*). Elle est susceptible de s'élever un peu lorsque l'air se réchauffe. La température de la paroi babord excède régulièremnt de 0°5 à 1°C, celle de tribord où a lieu l'immersion du chalut. Ce côté du bateau se trouve ainsi constamment exposé au vent et souvent mouillé soit par le filet, soit en raison de la gîte imposée par le poisson capturé; l'autre côté tend plutôt à s'échauffer par conductivité.

Dans les piles en cours, la température est approximativement celle qu'avait la morue sortant des bailles de lavage (cf. page 173) comme en témoignent les mesures ci-dessous :

TABLEAU XIII. - *Températures en degrés C relevées simultanément dans les cales vides, les piles en édification et la saumure.*

	CALE 3 VIDE TÉMOIN	PILE	SAUMURE
3 avril	4°	2°5	2°5
14 avril	4°5	2°5	3°
21 avril	4°5	2°5	3°

Il pourrait sembler que la dissolution du sel doive refroidir le poisson : 1 molécule gramme de ClNa, de $SO_4Mg,7H_2O$ et de $SO_4Ca,2H_2O$ absorbent respectivement : 1,3 - 3,8 - et 0,3 microthermies en se dissolvant, mais Cl_2Mg, $6H_2O$ dégage 2,82 µth, de sorte que la chaleur de dissolution d'un sel ordinaire est de l'ordre de — 2 µth et peut être négligée. L'expérience confirme ce fait puisque les températures de la saumure sont intermédiaires entre celles du poisson et du sel.

(*) Température des couches d'eau où se font grands rassemblements de morue en vue de la ponte.

Etat à l'arrivée et déchargement.

Quand le bateau rentre au port, 5 à 20 semaines après son départ, la température de la cargaison s'est notablement élevée.

TABLEAU XIV. - *Températures de la cargaison du « Minerva » en déchargement* (24 juin 1952).

	CALE 4	CALE 3	CALE 2	CALE 1
Babord	11°	11°	12°	14°
Milieu	11°5	9°5	11°	13°5
Tribord	10°	10°	10°	14°

La température n'est d'ailleurs pas uniforme. Le centre est généralement plus froid que les bords qui s'échauffent soit au contact des eaux tièdes traversées au retour, soit par conductivité à partir de la salle des machines et autres parties chauffées du bateau. L'écart moyen des températures relevées sur une quinzaine de chalutiers fécampois, malouins ou rochelais venant de Terre-Neuve, du Groënland, du Labrador, de Mer Blanche ou de mer de Barentz a été le plus souvent de 2°C. Une différence exceptionnelle de 7°C a été trouvée entre une cale affectée de « doux » et une cale saine d'un même bateau.

Le réchauffement est plus ou moins marqué suivant les saisons. La température des cargaisons débarquées en juin-juillet 1951 était comprise entre 9 et 14°C, elle était de 7 à 4°C en octobre et décembre.

Malgré cet échauffement général, les conditions régnantes au moment de la pêche se font encore sentir : les températures relevées le même jour au port de Fécamp étaient de 13 à 14°C sur les chalutiers rentrant de Terre-Neuve assez peu froid à l'époque, de 9 à 10°C sur ceux venant de la mer de Barentz très froide.

L'humidité relative de l'air, rarement notée, était de l'ordre de 70 %.

Le déchargement est fait à la main. Des équipes d'ouvriers et d'ouvrières défont les piles où les morues se sont collées les unes aux autres sous la pression exercée par la masse. Malgré cela, de la saumure subsiste généralement entre les poissons où elle peut former des poches de plusieurs litres. Certains sels ont la réputation de favoriser la formation de saumure : nous n'avons pas fait d'observations systématiques à ce sujet.

Les morues sont grossièrement triées en trois tailles en mettant au rebut toutes celles qui sont trop défectueuses : trouées, mal tranchées, tachées à l'excès, altérées parce que mal salées. Celles qui sont saines sont empilées sur des plateaux de bois de 1 m² environ descendus en cale si l'ouverture des panneaux est suffisante, ou à défaut placés sur le pont (fig. 14). Quand les plateaux ont reçu environ 1 m³ de poisson, ils sont pesés, puis transportés par camions aux ateliers d'entreposage.

Dès ce moment des différences de teinte existent d'une cargaison à l'autre ou à l'intérieur d'un même chargement. La morue venant des grands chalutiers est souvent moins blanche que celle des bateaux plus petits qui font des campagnes plus courtes.

Le lieu de pêche et la saison semblent sans influence. La morue est seulement plus plate et pesante à la fin de l'automne qu'au printemps où elle est bien charnue et moins dense.

Aucune différence de teinte n'a été constatée en fonction de la taille. Par contre les espèces se distinguent facilement : les églefins et surtout les colins sont toujours plus foncés.

Abstraction faite de cette cause d'hétérogénéité, la cargaison n'a généralement pas une couleur parfaitement homogène. Les piles sur lesquelles ont séjourné les « prélards » sont plus jaunes. D'autres ont une teinte relativement foncée parce que beaucoup de poissons ont le « chapelet » ou des traces de sang ou des taches jaunes marquant l'emplacement des débris de foie restés adhérents à la chair. Les collets par où s'est écoulé le sang et sur lesquels a ruisselé de la saumure plus ou moins souillée sont presque toujours un peu plus foncés que le reste du muscle.

Enfin certains « passages » sont plus jaunes ou plus blancs sans raison apparente. Néanmoins l'ensemble a une tonalité propre qui varie du blanc rosâtre au blanc jaunâtre, en particulier d'après l'origine du sel.

Les nuances ne sont souvent perceptibles que pour un œil exercé en raison de la saumure qui miroite sur le poisson en plus ou moins grande abondance.

(Photo Soudan.)

Fig. 14. - *Déchargement d'un petit chalutier.*

II. — L'ENTREPOSAGE A TERRE

La morue salée est entreposée dans de vastes locaux sans étage dont la superficie couverte est de l'ordre de 100 à 1.000 m². Elle est soit empilée sur le sol, soit mise en bac dans des cuves cimentées de plusieurs mètres de côté qui s'enfoncent de 2 à 3 m en terre. Les piles s'élèvent parfois à 4 et 5 m sur plusieurs mètres de profondeur et plusieurs dizaines de mètres de long. D'autres fois elles sont plus longues, moins profondes et maintenues à hauteur d'homme. Les poissons sont rangés comme dans les cales sauf aux dernières couches du sommet des piles où ils sont tournés la peau au-dessus afin d'éviter une dessiccation excessive. Néanmoins, ils ne tardent pas à se couvrir de sel efflorescent en petits cristaux blancs.

Lorsque la morue est mise en bac, elle laisse exsuder une saumure qui baigne la plus grande partie de la masse au bout de quelques semaines. Cette saumure est, suivant les ateliers, soit laissée telle quelle, soit pompée, soit pompée et remplacée par une saumure saturée neuve. L'avantage reconnu de la conservation sous saumure est d'éviter le développement du « rouge ». Nous verrons ce qu'il faut en penser du point de vue du jaunissement.

Quel que soit le mode d'entreposage, la morue devient peu à peu ocre jaune de plus en plus foncé. Dans les piles, la face extérieure contituée par des collets superposés brunit plus que le centre, surtout si elle est parcourue par un léger courant d'air. Aucun autre fait d'expérience n'a pu être recueilli auprès des professionnels.

Compte tenu des hypothèses exposées, les observations en ateliers ont visé essentiellement à préciser les conditions de température et d'humidité présidant à la conservation. Elles ont été effectuées presque exclusivement à Fécamp pendant les années 1951 et 1952.

Quelques mesures d'éclairement tentées tout d'abord ont été jugées inutiles et abandonnées. D'une part, les ateliers les plus lumineux ne reçoivent pendant les jours les plus ensoleillés de l'été qu'une lumière de faible intensité, d'autre part, la quantité de poisson exposé normalement à la lumière est extrêmement faible. Enfin, l'influence de la lumière sur le jaunissement s'est révélée négligeable quand elle a été recherchée. Une vingtaine de morues exposées la chair en dehors, sur une pile devant une fenêtre n'étaient pas plus jaunes après trois semaines d'été que leurs voisines tournées la peau en-dessus.

Conditions atmosphériques de l'entreposage.

L'humidité relative de l'air et la température dans les ateliers et dans la masse des morues ont été notées par rapport à celles enregistrées de façon continue par deux appareils témoins placés sous abri au nord. Ceci permettrait le cas échéant d'extrapoler le résultat des observations à une autre année. Les moyennes hebdomadaires (*) relevées entre le 7 juillet 1951 et le 15 février 1952 sont données par le graphique 15.

Elles se caractérisent par la constance coutumière du climat atlantique accentuée par l'absence de températures extrêmes d'été ou d'hiver existant en France en 1951. En dehors d'une semaine chaude en septembre, la température a oscillé au voisinage de 16°C jusque vers le début d'octobre, avec des écarts journaliers dépassant rarement $\pm$ 2°C. A la fin de l'automne, elle s'est abaissée lentement juqu'aux environs de 5°C et n'a atteint 0°C qu'exceptionnellement. L'humidité relative subit des fluctuations incessantes entre 45 et 100 % mais la moyenne est demeurée entre 75 et

(*) Moyenne hebdomadaire : moyenne de 7 moyennes quotidiennes consécutives.

85 % pendant les 7 mois d'observations. L'atmosphère de Fécamp est donc constamment fraîche et humide.

L'ambiance des salles d'entreposage est pratiquement la même comme le montrent les mesures effectuées entre le 7-7 et le 20-10-51 au cours de 24 visites dans 11 ateliers non réfrigérés.

L'écart des températures intérieures et extérieures n'est le plus souvent que de 1°C, celle des humidités relatives de 10 % c'est-à-dire qu'il dépasse rarement l'ordre de grandeur des erreurs de mesure (*). Il correspond à un décalage temporaire entre l'enceinte et l'ambiance externe jusqu'à l'établissement de l'équilibre, plus qu'à une différence permanente.

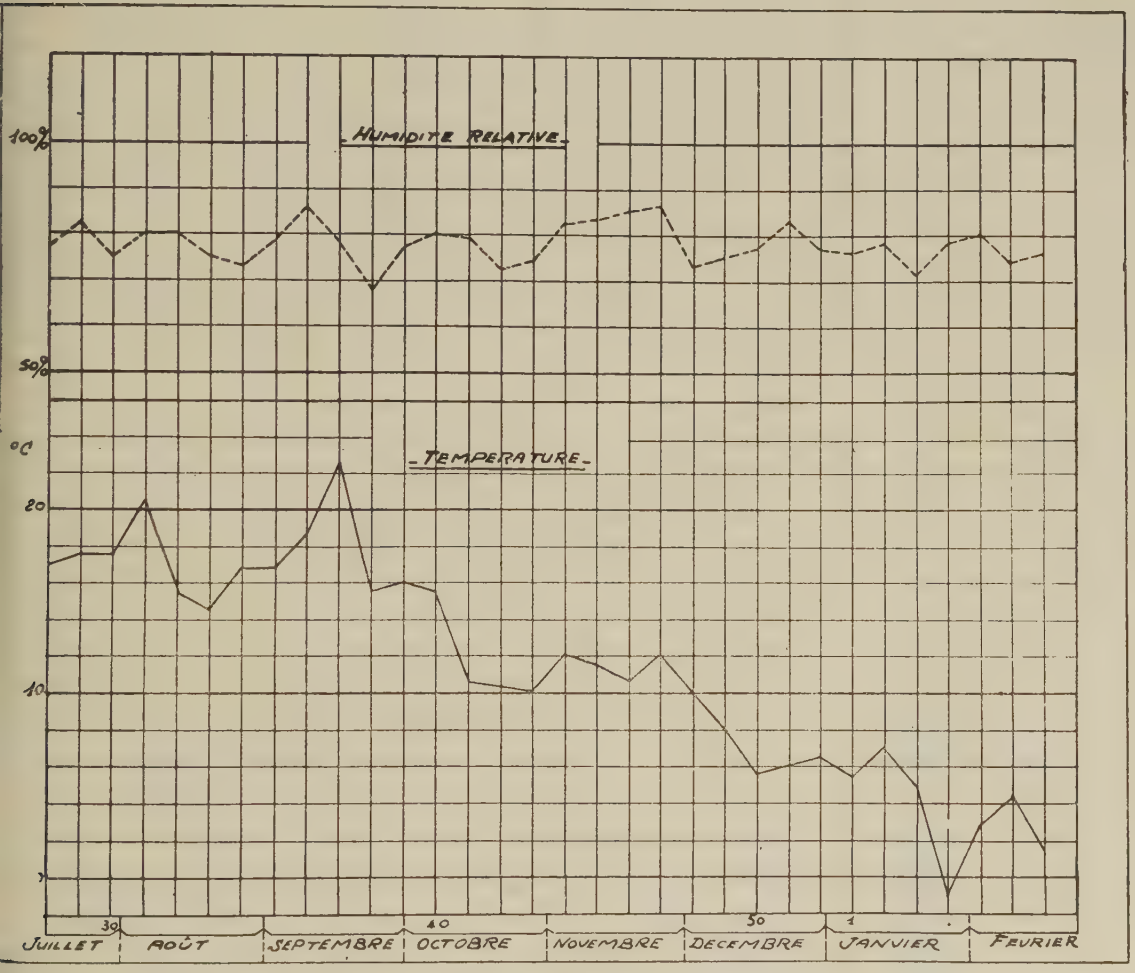
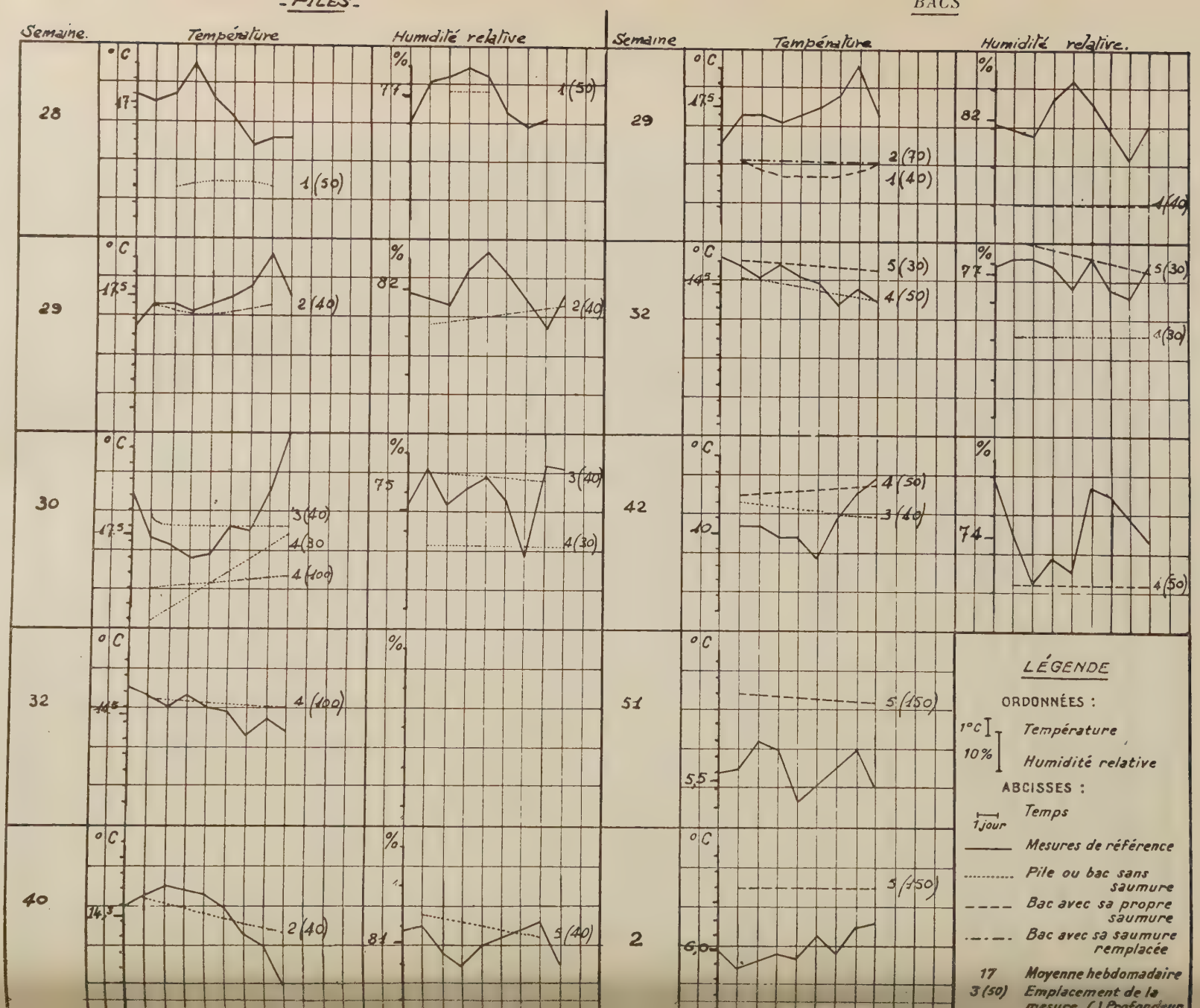


FIG. 15 - *Moyenne hebdomadaire des températures et humidités relatives enregistrées à Fécamp entre le 7 juillet* 1951 *et le* 15 *février* 1952 (32 *semaines*).

(*) La précision des mesures d'humidité relative faite dans les ateliers au moyen d'un hygromètre cheveux portatif est de l'ordre de 10 %.


PILES
BACS
Semaine
Température
Humidité relative
28
29
30
32
40
29
32
42
51
2
°C
%
17
17,5
14,5
14,3
77
82
75
81
1(50)
2(40)
3(40)
4(30
4(100)
5(40)
2(70)
1(40)
5(30)
4(50)
4(30)
4(50)
3(40)
5(150)
5,5
6,0
LÉGENDE
ORDONNÉES :
1°C Température
10% Humidité relative
ABCISSES :
1 jour Temps
Mesures de référence
Pile ou bac sans saumure
Bac avec sa propre saumure
Bac avec sa saumure remplacée
17 Moyenne hebdomadaire
3(50) Emplacement de la mesure

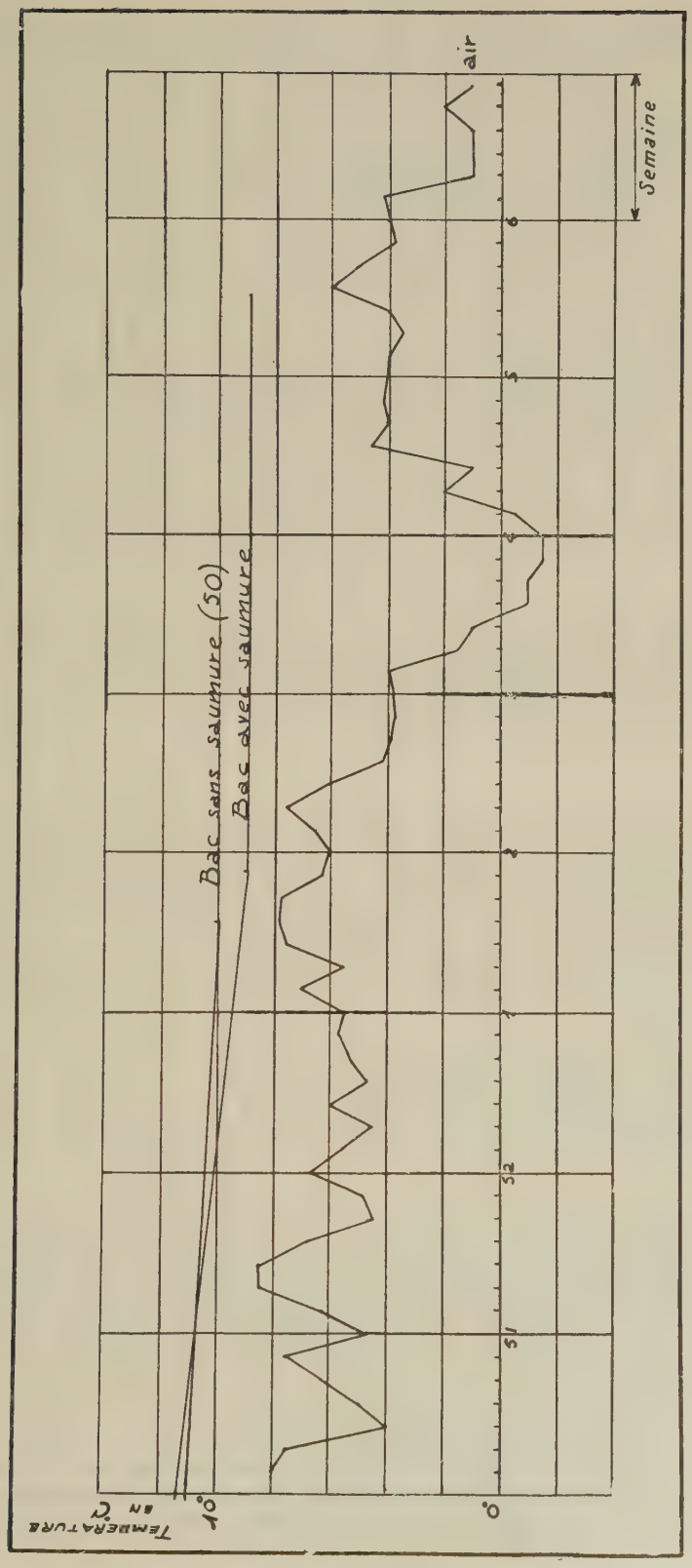


Fig. 17. — *Températures enregistrées en hiver dans deux bacs avec ou sans saumure, comparées à la température extérieure.*

TABLEAU XV. - *Ecart des températures et humidités relatives des ateliers par rapport à l'extérieur.*

TEMPÉRATURE

δT	— 3°	— 2°	— 1°	0	+ 1°	+ 2°
N	1	1	3	11	5	

HUMIDITÉ RELATIVE

δH	— 30 %	— 20 %	— 10 %	0	+ 10 %	+ 20 %
N		4	5	11	4	

δT = (température en atelier — température extérieure).
δH = (humidité relative en atelier — humidité relative extérieure).
N = nombre de mesures.

Il en va tout autrement dans le stock de morues. Des thermomètres et des hygromètres enregistreurs ont été posés dans les piles et les bacs à des profondeurs variables. Ils étaient protégés par une caisse en bois non étanche entourée par la morue de toute part. Certaines températures, en particulier celle des bacs avec saumure ont été relevées à distance au moyen de flexibles gainés de matière plastique.

Quels qu'aient été le mode d'entreposage, l'emplacement des appareils et l'époque de la mesure, les variations diurnes disparaissaient complètement (cf. fig. 16).

La variation hebdomadaire elle-même est fortement amortie à une distance aussi minime que 40 ou 50 cm de la surface externe du tas. A 1 m de profondeur, une élévation des moyennes journalières de température de 8° en 5 jours s'est transcrite par + 0°7C; un abaissement de près de 3° en 10 jours est à peine sensible (pile en atelier 4 — semaines 30 & 32).

La conductibilité thermique de la morue en tas est si faible que la température interne des piles et des bacs peut rester supérieure de plusieurs degrés à celle de l'extérieur pendant des semaines (bacs des ateliers 3, 4 et 5 — semaines 42, 51 et 2). Un exemple est donné par la figure 17 où sont reportées les températures enregistrées dans deux bacs voisins d'un même atelier : l'un avait été garni en août, l'autre en octobre, le premier avec, le second sans saumure. Les températures sont à peu près identiques et nettement au-dessus de la moyenne extérieure vers laquelle elle s'abaissent insensiblement; l'abaissement n'est que de 2° en 8 semaines. Il traduit cependant une tendance vers l'équilibre qui peut expliquer également que la température des piles ait été trouvée à deux reprises supérieure à celle des bacs du même atelier qui sont mieux isolés de l'atmosphère (atelier 2, semaine 29, atelier 4, semaine 32). La présence de saumure qui devrait faciliter la transmission de la chaleur paraît plutôt ralentir les échanges (bacs en ateliers 3, 4 et 5 — semaines 32 et 42).

Les différences de température les plus notables sont celles d'un entrepôt à utre. Etant donné l'inertie thermique reconnue de la morue en tas, ces différences température ne peuvent que refléter celles qui existaient au moment de l'emmasinage, car la régularité des courbes et leur allure alternativement ascendante ou scendante montrent qu'il ne se produit pas de réaction calorigène dans la masse. s manipulations pièce à pièce qui ont lieu pendant le triage à bord ou l'empilent en atelier se prêtent particulièrement aux échanges thermiques. Il n'est pas doux que la température de l'atmosphère à ce moment influe sur celle du poisson pennt l'entreposage.

Comme la température, l'humidité relative de l'air retenu en stock subit peu variations extérieures. Elle est tantôt inférieure, tantôt supérieure à l'humidité nosphérique de Fécamp mais se maintient également entre 60 et 90 %, dans les es aussi bien que dans la région sèche des bacs, sans différence systématique appaie entre les deux modes d'entreposage. Cet intervalle encadre la valeur de 75 % rrespondant à l'humidité relative de l'air en équilibre avec une saumure saturée de orure de sodium pur entre 10° et 40°C (*). L'humidité de l'air interstitiel dans masses gorgées de saumure que représente une pile ou un bac de morue ne pourt s'écarter de l'équilibre que si l'air était fréquemment renouvelé, ce qui ne peut e en dehors d'une zone très superficielle où des échanges par convexion peuvent oir lieu à la faveur de différences de température.

La présence d'impuretés salines ne déplace pratiquement pas l'équilibre hygropique bien que celui de l'air avec les solutions saturées de sels de magnésium et cium soient fort différents. Dans les mesures de laboratoire, l'humidité relative de r en présence des diverses saumures saturées en ClNa, Cl_2Mg, SO_4Mg et SO_4Ca s'est s peu écartée de 75 % entre 18° et 20°C (cf. tableau XVI). Dans les ateliers, les sures ont été sans rapports avec la composition du sel qui avait été employé au age.

BLEAU XVI. - *Humidité relative de l'air dans une enceinte close entre* 18° *et* 20°C *en présence de saumure saturée de ClNa et de divers autres sels.*

Solution saturée en	H. R.	Solution saturée en	H. R.
a	75 %	ClNa + Cl_2Mg + SO_4Ca	69 %
a + SO_4Ca	74 %	ClNa + Cl_2Mg + SO_4Mg	70 %
a + SO_4Mg	72 %	ClNa + Cl_2Mg + SO_4Mg + SO_4Ca	68 %
a + Cl_2Mg	66 %		

En pratique, en raison de son inertie thermique et des caractéristiques du cli, la morue est conservée tout l'année à Fécamp à des températures oscillant entre et 17°C dans une atmosphère présentant 60 à 80 % d'humidité relative. La situasemble très peu différente à Saint-Malo.

(*) Cf. Handbook of chemistry and physics page 1925. - 30e édition 1946. Chemical Publ. Co. Court St. Brooklyn 2. N.Y.

CHAPITRE II

LE JAUNISSEMENT EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAVAIL

La relation de la préparation de la morue salée qui précède, a insisté sur les érences de traitement que peuvent avoir subi des poissons de la même pêche au ment où ils vont être vendus. Diverses expériences de salage sur les lieux de pêche d'entreposage se sont efforcées d'élucider les répercussions que ces différences de tement peuvent avoir sur la coloration de la morue.

oréciation du jaunissement.

L'une des premières questions à résoudre était l'appréciation objective de la leur au cours du temps. S'en remettre simplement à la vue paraissait aussi sombre qu'incertain; les défauts de l'impression visuelle sont bien connus : fugace, jective, difficile à définir en termes clairs, changeante sitôt que l'éclairement est difié, elle n'a en regard de bien des inconvénients que l'avantage de la simplicité le la sensibilité. Le repérage par rapport à un système fixe quelconque serait bien férable, mais il s'est avéré très difficile à réaliser.

Rappelons que l'œil intègre inconsciemment dans la teinte moyenne les taches ales et les faibles différences individuelles. Pour être valable, une appréciation non uelle devra de même pallier au manque d'homogénéité en opérant sur une surface ez grande soit directement, soit par l'étude statistique d'un grand nombre de mps.

La reproduction de la couleur à l'aide d'aquarelles à base d'oxydes minéraux térables fournirait un document permanent mais l'identité avec le modèle est hypothétique à moins d'être longuement recherchée par un artiste.

La photographie en couleurs donnerait une image exacte en conduisant judicieusement le développement des films, mais elle évolue avec le temps et les émulsions erposées qu'elle emploie vieillissent différemment.

A défaut de reproduction exacte, une transposition des couleurs en un système correspondance connue serait acceptable, par exemple, l'aspect sous éclairage en ière ultra-violette. Mais la fluorescence de certains constituants du poisson interfère avec les variations dues à la teinte jaune.

La mesure chiffrée d'un photocolorimètre indiquant l'intensité lumineuse réfléchie par la surface colorée à partir d'une source d'intensité fixe serait *a priori* la lleure. Sa réalisation a été tentée de plusieurs manières.

Des échantillons de 4 cm² environ et d'épaisseur constante découpés à la surface de plusieurs morues ont été exposés à six faisceaux lumineux dont la succession couvre l'étendue du spectre visible. Lorsque la perte de lumière par diffusion au sein de la chair a été annulée en plaçant un absorbant convenable au dos de l'échantillon, la diffraction sur les fibres musculaires superficielles cause des variations en fonction de leur orientation, supérieures à celles dues aux différences de teinte.

Si une portion de la morue est utilisée, sans découpage préalable, comme réflecteur d'une source suffisamment éloignée, l'inconvénient de la transparence se présente à nouveau même aux faibles intensités, en dépit de l'écran relativement opaque formé par la peau : la quantité de lumière réfléchie dépend plus de l'épaisseur locale que de la teinte. L'irrégularité de la surface et de l'épaisseur, la présence de saumure ou de sel qui subsiste après brossage sont autant d'obstacles à une mesure physique satisfaisante.

Le problème n'ayant pu être résolu en temps opportun, toutes les notations de couleurs sont les transcriptions d'impressions visuelles de l'auteur, contrôlées par celles d'un ou plusieurs autres observateurs.

Préparation des lots expérimentaux de morue salée.

La grande majorité des observations et des mesures de laboratoire qui sont rapportées par la suite, a été effectuée sur le matériel préparé en mai 1951 pendant la campagne du navire océanographique « Président Théodore Tissier » sur les bancs de Terre-Neuve et en avril 1952 à bord du chalutier « Minerva » pêchant dans les mêmes parages. Voici quelles ont été les conditions de préparation et d'entreposage.

Expérience « Président Théodore Tissier ».

Pour plus de commodité nous garderons seulement désormais le patronyme « Tissier » comme nom du bateau.

Cette série d'essais se proposait à l'origine d'étudier simultanément l'influence des conditions de travail et de la composition du sel sur le jaunissement de la morue, en combinant les facteurs de 29 essais dans des ordres différents : 22 seulement ont pu être réalisés d'où certaines lacunes dans les termes de comparaison.

16 sels dont les caractéristiques seront données dans l'étude chimique ont été employés.

Le choix des conditions de travail ayant été arrêté antérieurement à l'étude sur les lieux exposés ci-dessus, il ne répond pas toujours à la pratique industrielle. Il visait surtout à définir l'influence du saignement et du lavage du poisson. Les différences de préparation dont le détail est répertorié dans le tableau XVII portent sur :

— le mode de pêche : ligne ou chalut;
— les intervalles de temps qui séparent respectivement pêche, étêtage et tranchage;
— la répétition du lavage.

396 morues des deux sexes de taille très variable, plutôt petite en moyenne, ont été distribuées inégalement au gré des pêches dans 22 caisses en bois (80 × 40 × 30 cm environ). Elles se trouvaient à un stade d'évolution sexuelle comprise entre II et V (échelle de Hjorth) c'est-à-dire en dehors des périodes extrêmes précédant ou suivant le frai, ce qui permet de parler de la composition chimique du lot sans grosses erreurs tenant aux variations individuelles.

Le sang restant à la cassure de la colonne vetébrale a toujours été énocté.

Le sel a été mis partout en excès sans que la proportion exacte ait été déterminée.

Les caisses ont été fermées sitôt la préparation terminée de sorte que le poisson n'en remplissait plus guère que la moitié lorsque la saumure se fut écoulée. Pendant les 11 semaines qui ont précédé leur arrivée au laboratoire, elles ont séjourné successivement sur le pont, dans une pièce située sur le premier pont, puis dans la baleinière, tous lieux où la température était plus élevée que celle qui règne ordinairement dans une cale de chalutier (cf. graphique 18).

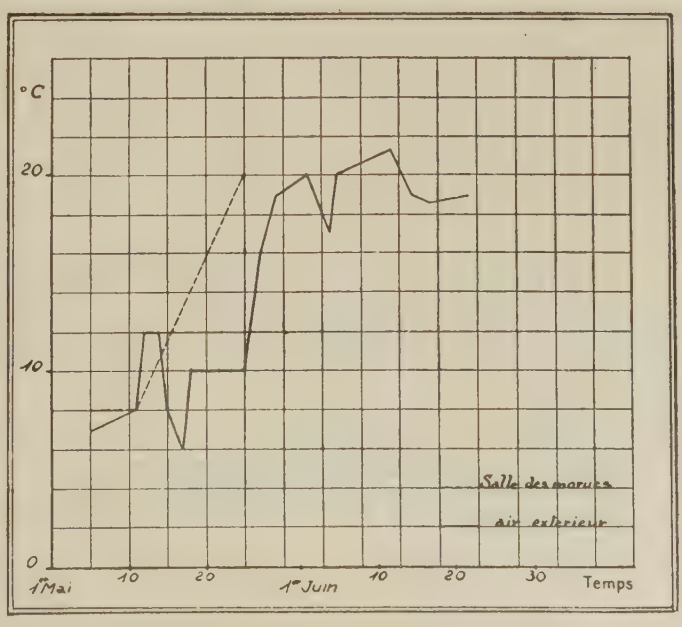
ABLEAU XVII. - *Conditions de préparation des morues salées à bord du « Tissier ».*

N° des lots	Poisson		Phases de la préparation						Traitement particulier
			Durée entre pêche et étêtage		Durée entre étêtage et tranchage		Lavage		
	Etat sexuel*	Mode de pêche	moins de 1/2 h.	4 h.	0	1 h.	1 fois	2 fois	
1		chalut		+	+			+	
2	III & V	id.	+			+		+	
3		id.		+	+			+	
4		ligne		+	+			+	
4 bis	II à V	chalut	+			+		+	
5	II à V	id.	+			+		+	
5 bis		id.	+			+ (1 h. 30)	+		
6	II à V	id.	+			+		+	
6 bis		id.	+			+ (4 h. 30)		+	
7		id.	+		+ (1/2 h.)			+	NDGA**
8		ligne		+	+			+	
8 bis	II à V	chalut	+			+		+	
9		id.	+		+			+	
9 bis		id.	+			+ (4 h. 30)		+	
10		id.	+			+		+	NDGA
		id.	+			+		+	
13	III à V	id.	+			+		+	phosphate***
14	II & III	id.	+			+		+	nitrate
14 bis		id.	+			+		+	id.
15	II à V	id.	+			+		+	nitrite
16	II à V	id.	+			+		+	
17	II à V	id.				+		+	

Selon l'échelle de Hjort.

**) L'acide nordihydroguaïarétique (NDGA) en solution dans le propylèneglycol a été pulvérisé sur le poisson avant salage au moyen d'un pulvérisateur du type courant pour les insecticides.

***) Les phosphate, nitrate et nitrite de sodium ont été ajoutés au moment de la préparation du sel à raison de 0,100 g pour 100 g.



. 18. — *Température d'entreposage des caisses de morues salées sur le « Tissier », jusqu'à leur débarquement.*

Ainsi les conditions de salage et d'entreposage se sont, bien malgré nous, éloignées sensiblement de la réalité. L'emploi d'un excès de sel, le tassement insuffisant du poisson permettant une large aération superficielle, enfin la température excessive d'entreposage pourraient sembler propres à enlever toute valeur à l'expérience. De fait, l'ensemble formait à l'arrivée une gamme de teinte anormalement foncée, allant du jaune clair à l'orangé. Mais bien que toutes aient eu à souffrir des mêmes dommages, les morues présentaient d'une caisse à l'autre des différences importantes qui laissent penser que les conditions défectueuses ont accusé plus ou moins les différences suivant que les autres facteurs étaient favorables ou non au jaunissement et ont plutôt servi l'expérience.

A l'entrée au laboratoire, le nombre et la taille des poissons, l'excès de sel, le soin de la préparation et la teinte ont été notés pour chaque caisse, puis sel et poisson furent divisés en deux séries homologues dirigées l'une vers une chambre froide, l'autre vers un entrepôt à température ordinaire. Tous les essais « Tissier » seront désignés dans la suite du texte par « T » et le numéro du sel utilisé.

Le graphique 19 figure l'évolution de la couleur au cours du temps, selon la température d'entreposage. Pour plus de clarté, les teintes successives ont été regroupées sous cinq appellations auxquelles ont été affectées un cotation de 0 à V permettant leur représentation graphique éventuelle en fonction des divers facteurs du jaunissement :

0 = blanc	II = jaune oranger	IV = jaune brun
I = jaune clair	III = oranger	V = brun clair

Expérience « Minerva ».

Les essais exécutés à bord du chalutier « Minerva » se sont efforcés de reproduire aussi fidèlement que possible les conditions normales du travail industriel.

Les différents lots de morue ont été constitués avec des poissons de taille variée provenant autant que possible d'un même trait de chalut.

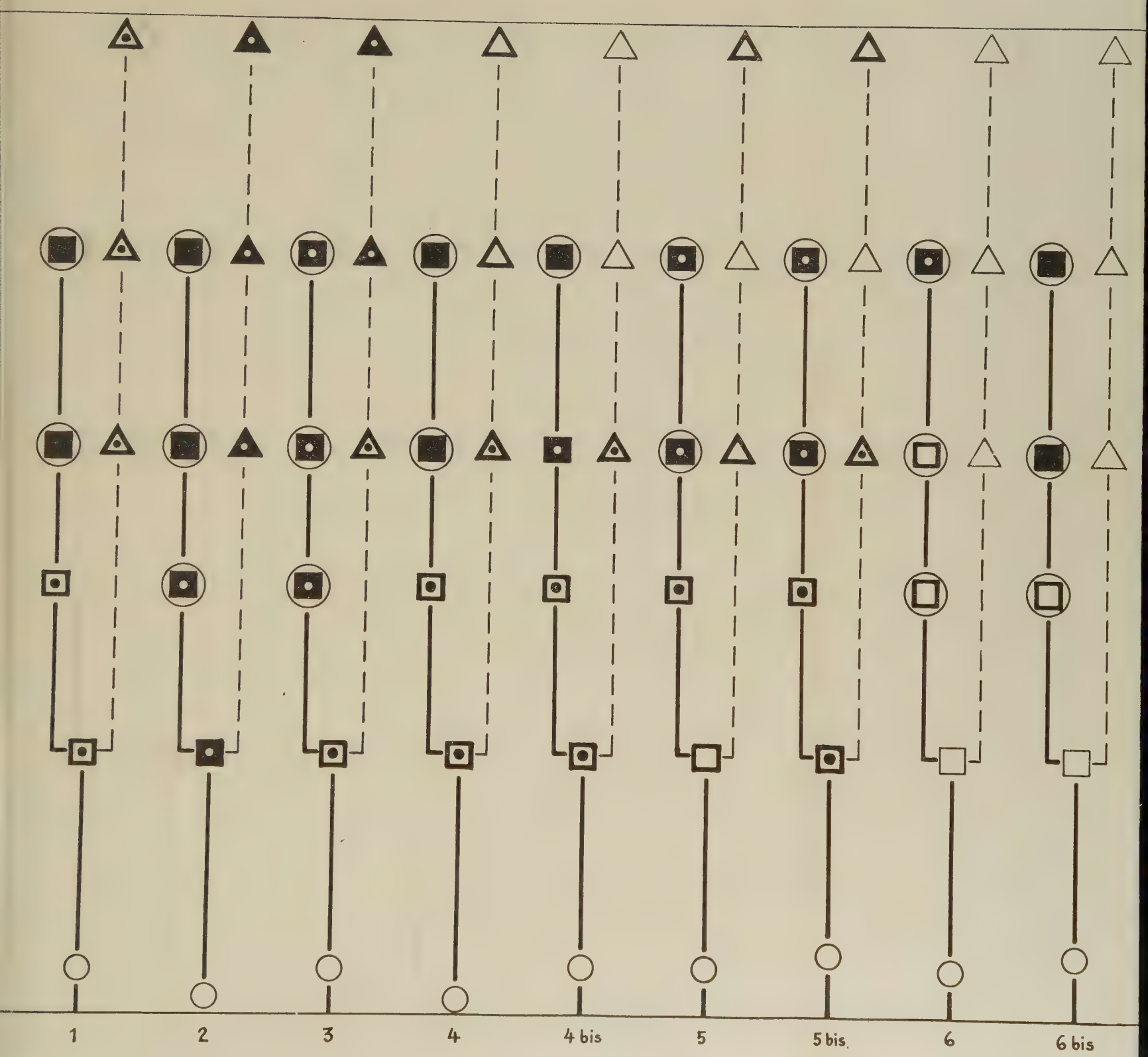
8 lots salés avec des qualités de sels spéciales dont il sera fait état dans l'étude chimique, ont été préparés lorsque la pêche était peu abondante c'est-à-dire un peu au-dessous de la moyenne indiquée figure 12. En dehors d'eux, 3 lots ont été isolés représentant respectivement le type d'une pêche riche, d'une pêche très pauvre et de morues mal saignées; ils ont été salés avec le sel du bord.

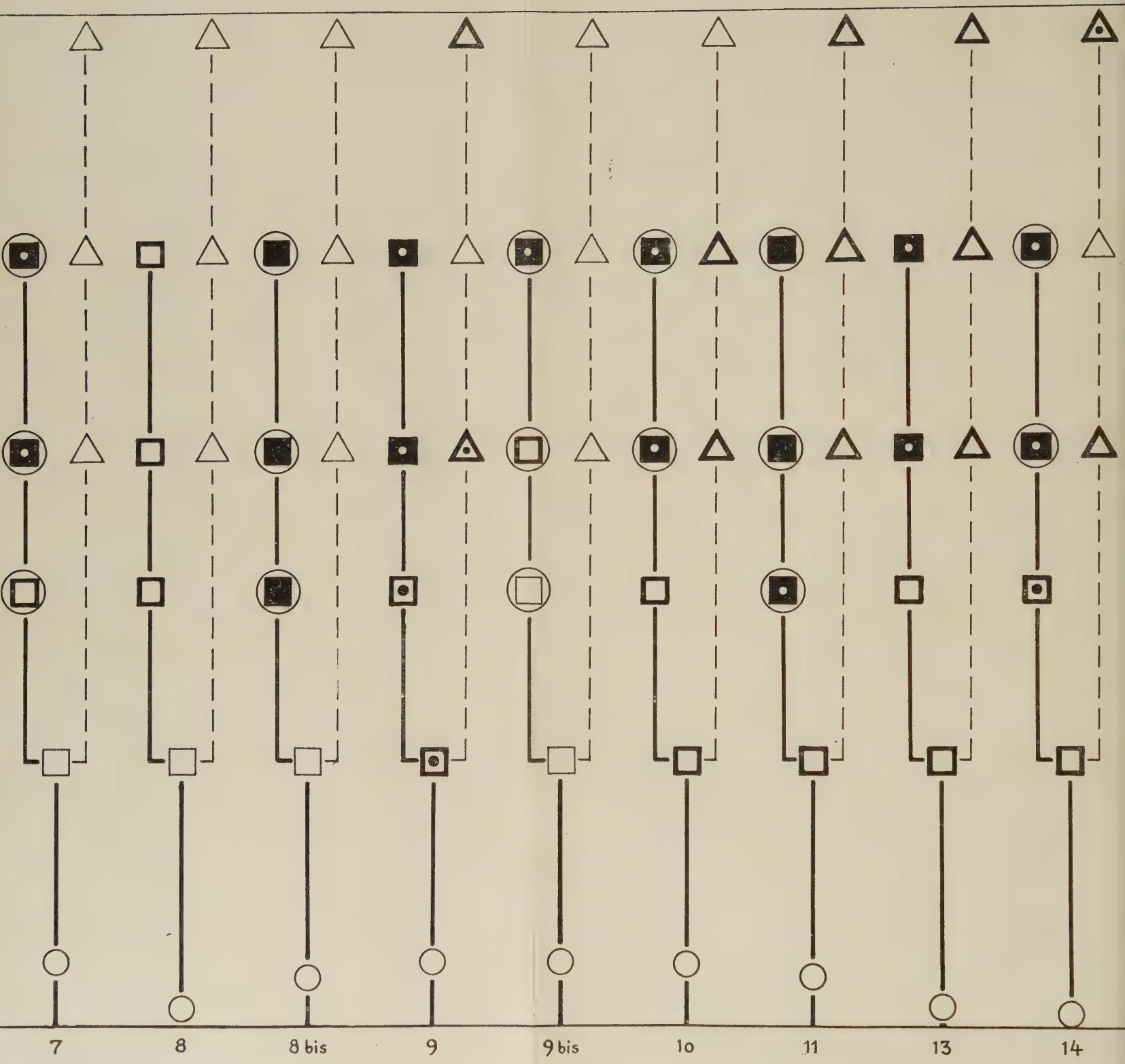
Toutes les morues ont été rincées à l'eau de mer froide courante après lavage. La quantité de sel employée a été de 24 à 25 kg pour 100 kg de morue tranchée, soit un peu inférieure au minimum théorique (cf. page 177).

Les lots ont été préparés de place en place dans les piles, en disposant le poisson comme de coutume, sur toute la largeur. Ils étaient entourés chacun d'une feuille plastique de pliofilm qui les séparait de la masse tout en laissant dégagées les extrémités coïncidant avec les faces avant et arrière de la pile. En mettant les lots à une hauteur suffisante, cette disposition évitait les pollutions par la saumure du fond, ou celle qui ruisselle du dessus des piles et permettait à la saumure qui se formait de s'écouler normalement.

A l'arrivée au port environ 9 semaines après le salage, les lots pesaient de 100 à 150 kg chacun. Ils ont été légèrement resalés avec un sel de mine très pur, mis isolément en piles de 60 à 80 cm de haut sur des plateaux de déchargement, puis entreposés dans un local dont la température est demeurée très voisine de 14°C pendant toute la saison chaude (*) et l'humidité relative de l'air de l'ordre de 65 %.

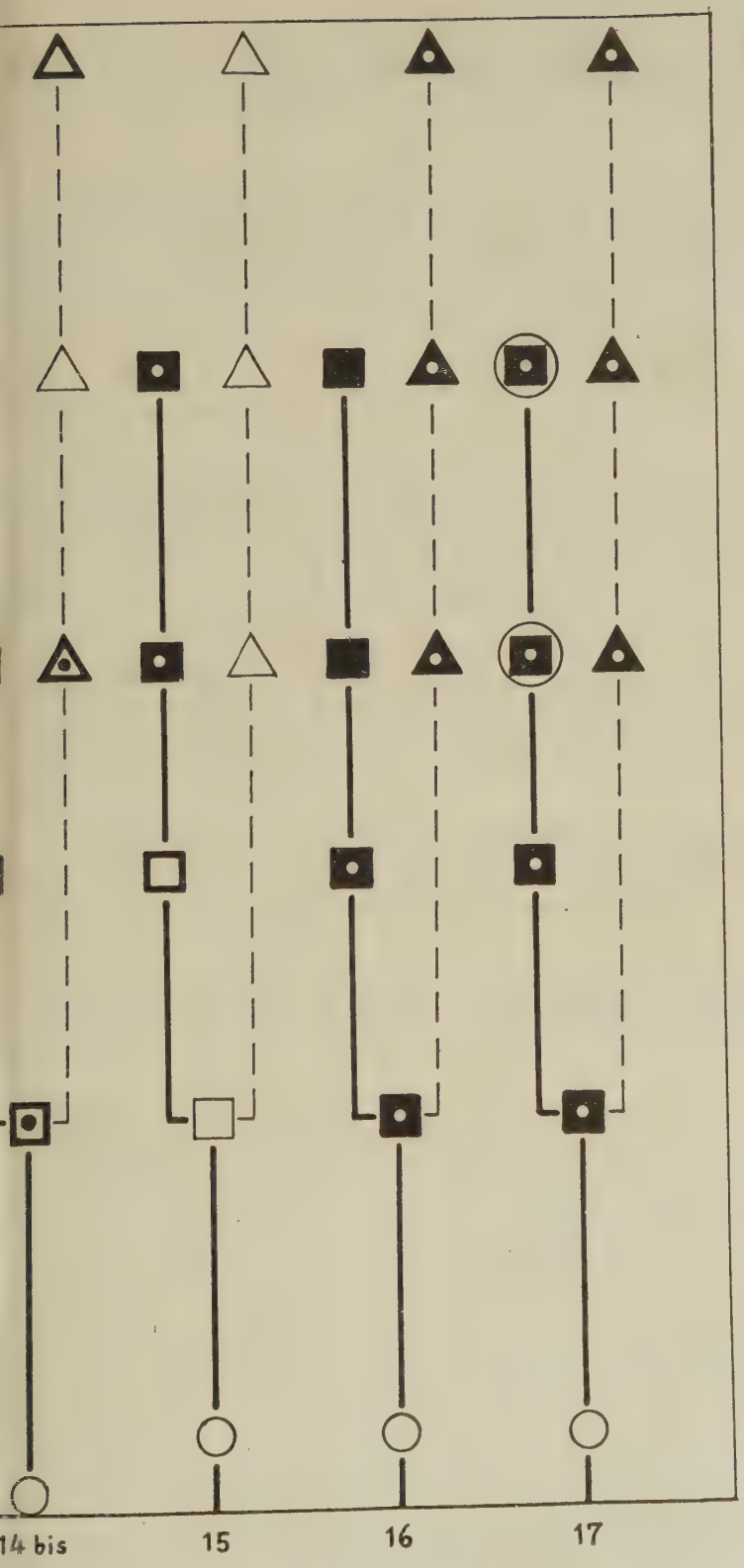
(*) Fluctuation des températures dans l'entrepôt, du 3 juillet au 17 août :
Moyenne quotidienne : min. 12°2 — max. 15°5 C.
Moyenne générale des moyennes quotidiennes : 13°9 C.
Ecart quotidien : min. 0°5 — max. 2°5 — le plus fréquent 1°C.


1
2
3
4
4 bis
5
5 bis
6
6 bis



Numéros des échantillons

Variation de la teinte superficielle de la morue en fonction du temps et des conditions de conservation.



LEGENDE

Morue atteinte du rouge.

Brun clair.

Jaune brun.

Orangé.

Jaune orangé.

Jaune ivoire.

Blanc.

Temperature ambiante 18 à 10° C.

Chambre froide + 1, + 2° C.

r.m.

5 à 6 morues ont été prélevées sur chaque lot avant resalage soit pour ana-se, soit comme témoins déposés en armoire frigorifique à + 1° ; + 2°C.

Les essais « Minerva » sont désignés par « M » suivis du numéro du sel uti-é.

Le graphique 20 figure l'évolution de la couleur au cours du temps selon la mpérature d'entreposage. Un mode de représentation moins tranché que celui du aphique 19 a semblé nécessaire en raison de la similitude de tons rencontrée ici : le unissement est indiqué par l'ouverture du coin figuratif de chaque lot; les régions ntrale et périphérique correspondent respectivement à la conservation à + 2° ou à mpérature ambiante.

fluence de la préparation à bord.

Parmi les traitements variables susceptibles d'agir sur le jaunissement de la orue, le premier considéré devrait être le mode de pêche : ligne ou chalut, mais la cussion n'aurait qu'un intérêt théorique, car toute la morue salée industriellement France est maintenant pêchée au chalut. Les deux lots pêchés aux lignes sur le Tissier » sont dus aux autres travaux en cours à bord à l'époque et ne peuvent urnir aucun renseignement faute d'être accompagnés de témoins pêchés au chalut préparés de la même manière.

Dans la préparation du poisson à proprement parler, les variantes se réduisent vent à des différences d'échelonnement des principales opérations dans le temps. tre les morues pêchées par nos chalutiers modernes ou les anciens cordiers (cf. e 132), en bancs serrés ou très dispersés, par un bateau ou par un autre, les diffé-ces sont surtout :

que le saignage aura été tantôt immédiat, tantôt différé jusqu'à l'éviscération,

que l'étêtage aura suivi de près ou été remis à plusieurs heures,

que le tranchage enfin aura eu lieu sur du poisson à peine tué ou parfois mort uis une demi-journée.

Suivant la conjugaison de ces éventualités et le soin apporté au lavage, le sang es débris huileux aptes à catalyser une oxydation auront été plus ou moins bien minés. La question est de savoir si ces matières influent ou non sur le jaunisse-nt.

Lorsque le sang s'est répandu dans les muscles sous l'effet de blessures ou n tranchage prématuré, il forme des taches rouge brun caractéristiques qui ont été signalées. Les morues qui en sont affectées brunissent plus vite que celles qui sont dépourvues : témoin les quelques individus marqués de chapelets dans l'essai Tissier » qui étaient plus foncés que ceux qui les entouraient. Le lot mal saigné, é à bord du « Minerva » et celui représentatif de la pêche riche où les chapelets ent nombreux, l'ont démontré à nouveau quand ils ont été comparés à l'arrivée à moyenne de la cargaison.

Rappelons également que la section déchiquetée du collet, vulgairement appelée ignon », qui retient facilement du sang et les souillures entraînées par la saumure très souvent plus jaune que le reste de la chair.

En supposant que ces défauts grossiers aient été évités, ce qui fut le cas en ral dans l'expérience « Tissier » où ils se présentaient avec une fréquence infé-re à 5 %, la succession des phases de préparation peut avoir été telle que le sang pas pu s'écouler des vaisseaux capillaires parce qu'il était trop visqueux ou que mps d'écoulement était insuffisant. Le tableau XVIII indique les résultats obte-en faisant varier les durées entre la pêche, l'étêtage et le tranchage.

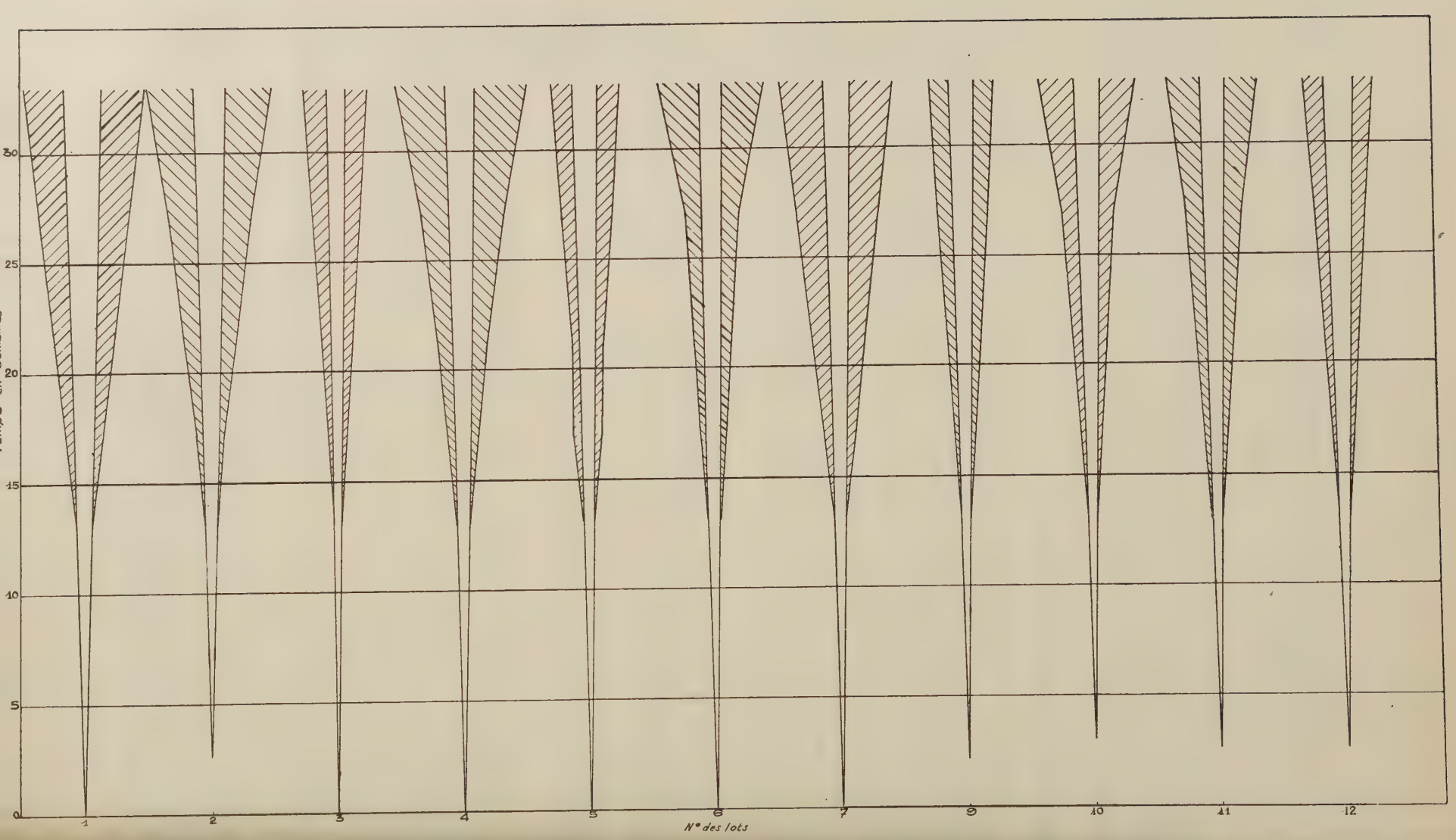


FIG. 20. — *Evolution au cours du temps de la couleur de la morue salée à bord du « Minerva ».*

TABLEAU XVIII. - *Jaunissement en fonction du saignement conditionné par l'échelonnement des phases de la préparation.*

N° DES LOTS	DURÉE		COMPOSITION DU SEL EN mg POUR 100 g			OBSERVATIONS RELATIVES A LA TEINTE APRÈS 11 SEMAINES
	avant étêtage	entre étêtage et tranchage	SO_4=	Ca++	Mg++	
T 6 T 6 bis	1/2 h.	1 h. 4 h. 30	250	100	25	Jaune pâle un peu plus clair en **6** qu'en **6 bis**; Différence conservée dans le temps.
T 9 T 9 bis	id.	0 4 h. 30	500	130	50	Jaune pâle en **9 bis**, orangé en **9**; Différence conservée dans le temps.
T 4 bis T 4	1/2 h. 4 h.	1 h. 0	1200	510	70	Jaune orangé laissant de larges plages blanches (*) en **4 bis**, uniforme et plus soutenue en **4**; Différence conservée dans le temps.
T 8 bis T 8	1/2 h. 4 h.	1 h. 0	300	130	30	Jaune pâle quelques individus orangés par place plus nombreux en **8** qu'en **8 bis**; mais **8** s'est conservé clair plus longtemps que **8 bis**.

(*) Cette anomalie sera discutée à propos de l'influence de la température.

Les morues travaillées de façon à ce que le sang s'écoule complètement d'après les mesures rapportées page 172 (lots **T 6 - 4 bis - 8 bis**) ont été plus claires au déchargement et le sont demeurées par la suite dans deux lots sur trois. Celles des petits chalutiers également éviscérées immédiatement après triage sont aussi relativement blanches. Inversement celles dont le sang s'écoule mal, en raison d'un tranchage trop proche de l'éviscération par exemple, demeurent plus foncées (**T 9 - 9 bis**). Le peu de sang qui reste diffus dans le tissu si le saignage est incomplet suffit donc à augmenter le jaunissement, *a fortiori* celui qui subsiste superficiellement après un lavage trop sommaire.

L'utilité du rinçage aussi bien que du frottement exercé pendant le lavage est illustrée par la comparaison des lots **T 5** et **5 bis** : **T 5 bis** lavé une fois était un peu plus foncé que **T 5** lavé deux fois et retenait plus de débris de foie qui laissent dans la chair autant de taches jaunes à odeur rance.

Une autre manifestation de l'influence de la préparation du poisson sur son jaunissement est donnée par **M 9, 10 & 11** représentant respectivement une pêche pauvre, une pêche par mauvais temps et une pêche riche. La gradation du jaunissement s'est présentée dans l'ordre indiqué et a subsisté au cours de la conservation. Or, dans les deux dernières circonstances les intempéries ou l'excès de poisson portent à abréger le temps d'attente nécessaire au saignage complet aussi bien que les lavages.

Lorsque la pêche est pauvre, la longue attente qui précède le travail du poisson risque de compromettre l'efficacité du saignage et devrait aussi favoriser le jaunissement. L'expérience montre qu'il n'en est rien : **M 9** a été constamment parmi les lots les plus clairs du « Minerva ». Nous en voyons la raison dans l'évolution biochimique du muscle avant le salage conformément à ce qui sera exposé dans la troisième partie, chapitre III.

Influence de la température d'entreposage.

Avant de rapporter les expériences concernant l'influence de la température, rappelons que les morues du « Tissier » bien préparées dans l'ensemble, mais entreposées à température relativement très élevée, avaient à l'arrivée des teintes anormalement foncées. Celles du fond des caisses qui se trouvaient mieux protégées étaient souvent plus claires et de larges plages étaient demeurées presque blanches là où les morues étaient accolées les unes aux autres. Le contraste entre les zones colorées a d'ailleurs subsisté après onze mois de conservation à + 1°C sans qu'il y ait diffusion du « jaune » ce qui laisse penser que la coloration est fixée assez solidement aux fibres musculaires.

Plusieurs expériences d'entreposage de morue provenant d'un même chargement ont été réalisées dans les ateliers ou à l'échelle semi-industrielle en fonction de la température.

Dans une première expérience, des morues venant de deux cargaisons pêchées à Terre-Neuve et débarquées depuis un mois ont été triées en deux tailles et empilées par lots de cent sur des plateaux de déchargement. Le poisson était petit ou moyen et assez mal travaillé : nombreux débris de foie adhérents, nombreux « chapelets ». La teinte moyenne était bistre clair dans l'un et l'autre lot. Chaque « pilot » terminé par une couche de poisson la peau en dessus avait environ 20 cm d'épaisseur et pouvait par conséquent se mettre facilement en équilibre de température avec l'extérieur. Des séries identiques de quatre pilots furent placées en différents lieux d'un entrepôt normalement garni :

A — à température ambiante : intervalle des moyennes journalières pendant la période considérée : 14°8 à 24°3 - moyenne 17°9.
B — dans une salle refroidie à + 8°C.
C — à une extrémité de la même salle où la température est normalement plus élevée de + 2°C.

Après quinze jours, la série A avait notablement jauni. Elle était jaune foncé n un mois et le « rouge » commençait à s'y développer; le fond des pilots était un eu moins jaune. Les série B et C ont atteint ces états successifs après un et trois ois; encore n'y avait-il pas de « rouge » à la fin des observations.

Dans tous les pilots, les quelques morues exposées en dehors étaient desséchées t couvertes de petits cristaux de sel blanc, mais celles du dessous avaient l'aspect abituel de la morue salée en stock.

Les différences de teinte d'un bateau à l'autre, ou d'une taille à l'autre ont été nsignifiantes en comparaison de celles dues aux températures d'entreposage. Compte enu des élévations momentanées de température survenues dans la salle fraîche, un baissement de 8 à 9 degrés C a triplé environ la durée de conservation.

Une deuxième expérience a porté sur les morues salées à bord du « Tissier » ivisées comme il a été dit en deux séries homologues entreposées l'une en chambre roide à + 1°; + 2°C, l'autre à température ordinaire, c'est-à-dire entre + 18° et + 10°C pendant la durée des observations.

En quelque vingt semaines, tous les échantillons gardés à température ambiante auf un, sont devenus jaune brunâtre, humides malgré le sel résiduel, et inconsommables à l'exception de quelques-uns des plus clairs à l'origine (cf. graphique 19). Au ontraire ceux gardés en chambre froide n'ont pratiquement pas changé après trente-euf semaines. C'est à peine si les tissus originellement blancs étaient jaune-brun très lair après soixante semaines.

D'autre part, le « rouge » s'est manifesté, comme de coutume, plus tôt à la empérature la plus élevée. Il est apparu dès la dix-septième semaine à température mbiante. Après trente semaines, seize caisses sur vingt-deux étaient atteintes tandis ue toutes celles entreposées à + 1° étaient encore indemnes après soixante semaines. La croissance du « rouge » et la teinte de la morue étaient indépendantes.

Dans l'expérience « Minerva », les échantillons déposés en armoire frigorifique aient plus clairs en mars que le stock gardé à température ambiante en novembre. es prélèvements pour analyse conservés à + 1°C en bocaux rodés à l'abri de la essiccation étaient encore jaune très pâle un an après leur entrée au laboratoire. Le aunissement s'est toujours accompagné d'un acccroissement d'humidité, apparent à la urface de la chair.

Une élévation de 10 à 20°C de la température d'entreposage suffit donc à ccélérer considérablement le jaunissement de la morue salée, comme ceux qui prodent d'une réaction de Maillard; il s'accompagne de même d'une libération d'eau.

A première vue, l'approfondissement plus ou moins rapide de la couleur de chaue échantillon semble sans relation fixe avec sa teinte initiale. Cependant, si les cinq ades arbitraires de l'évolution colorée représentés sur le graphique 19 sont symbosés par les chiffres I à V, l'étude statistique montre que les lots les plus clairs orinellement brunissent moins vite. Le tableau XIX indique la moyenne des couleurs teintes après 18, 23 et 31 semaines dans chacun des groupes formés par les échanllons de même teinte à l'arrivée.

Les différences de teinte initiale s'amenuisent au cours du vieillissement mais meurent perceptibles pendant des mois si la température d'entreposage n'est pas cessive. Les différences entre les lots du « Minerva » étaient encore sensibles en ais, alors qu'ils atteignaient à peu près la limite de consommabilité; elles n'ont comtement disparu que plusieurs mois plus tard.

Il serait donc préférable d'éviter, dès la préparation toutes les causes de jaussement qui viennent d'être exposées : saignement incomplet, éviscération peu soieuse, lavage sommaire, entreposage à température trop élevée dans les cales et les trepôts. Certains aménagements dans la chaîne de travail pourraient y contribuer.

La décapitation mécanique du poisson au triage par exemple assurerait un sai-

TABLEAU XIX. - *Evolution dans le temps de la moyenne de la couleur des lots de morues, groupés d'après leur teinte initiale.*

TEINTE MOYENNE APRÈS	N* = 7	N = 5	N = 7	N = 3	N = 0
11 semaines	I	II	III	IV	V
18 semaines	2.28	2.8	3.14	4.0	
23 semaines	3.42	4.2	4.14	4.66	
31 semaines	4.0	4.2	4.48	4.66	

N* = nombre de lots de même teinte initiale.

gnage complet avant le tranchage, même en cas de pêche abondante, sans présenter apparemment d'inconvénients insurmontables dans la suite des opérations.

Le poisson pourrait être mieux protégé de la chaleur. Dans les cales, certaines tuyauteries ou certaines parois, en particulier celles qui isolent la salle des machines pourraient être calorifugées. Rappelons que les chalutiers les plus petits qui alternent pêches fraîche et salée sont dotés de cales calorifugées où la température se maintient plus facilement basse pendant l'été et livrent généralement un poisson plus blanc que les grosses unités.

Dans les ateliers, l'entreposage au voisinage de 0°C ralentirait suffisamment l'évolution du jaunissement pour qu'il demeure acceptable au delà du délai d'écoulement normal du stock; il éviterait en même temps le développement du « rouge ». L'inertie thermique de la morue en masse est telle, que le refroidissement du poisson vers 0°C juste avant l'empilement assurerait une conservation assez longue à basse température. La dessiccation qui se produit normalement pendant le stockage au froid ne serait pas à craindre ici où la tension de vapeur d'eau dans l'air en équilibre avec la saumure saturée est pratiquement la même à 0° et à 20°C (cf. page 185).

TROISIEME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE

CHAPITRE I

LE SEL

Le sel, comme tout produit naturel, n'est pas chimiquement pur. Les variations de sa composition étant souvent rendues responsables du jaunissement de la morue, leur étendue et leurs conséquences sur les propriétés de la saumure ont été étudiées ici.

I. - LES DIFFERENTES SORTES DE SEL ET LEUR COMPOSITION

Quelle que soit leur provenance, les sels marins ont des compositions assez voisines : à côté du chlorure de sodium qui représente de 85 à 99 pour 100, l'eau figure pour 1 à 11 pour 100, les sulfates et chlorures de calcium et magnésium pour 0 à 2 pour 100 et les minéraux insolubles pour moins de 0,2 pour 100 généralement. La présence de chlorure de calcium est exceptionnelle.

Suivant la saline, la proportion de ces éléments change, mais elle change aussi d'une récolte à l'autre et suivant l'âge du sel. Il est clair que les conditions atmosphériques ont une influence capitale sur la composition du sel qui se dépose : le refroidissement nocturne par exemple suffit à y augmenter la proportion de sulfate de magnésium. Qu'il fasse un peu plus froid, ou un peu plus chaud, ou un peu plus humide, ou qu'une pluie abondante survienne et les concentrations des eaux changent aussi bien que les conditions de cristallisation. L'obtention d'une qualité constante de sel est donc extrêmement aléatoire et suppose une surveillance et une régulation constante de la circulation des eaux saulnantes.

Après la récolte, la composition du sel n'est pas plus fixe. Tout d'abord il est débarrassé par brassage dans une saumure saturée des résidus sableux qui le souillent, dont l'agglomération constitue ce qu'on appelle les « figues ». Malgré la saturation en sel de la saumure de lavage, des éléments tels que Cl_2Mg et SO_4Mg sont partiellement lessivés (cf. tableau XXIII). Ces mêmes éléments continuent à disparaître pendant le stockage en camelle (*) entraînés par les eaux de pluie infiltrées ou par la saumure qui se forme grâce à leur hygroscopicité aux dépens de l'humidité atmosphérique. Le croutage superficiel qui se produit en quelques mois réduit l'ampleur des pertes. La richesse en Cl_2Mg du « sel jeune » est bien connue alors qu'un « sel vieux » tend à devenir du chlorure de sodium presque pur. La perte de magnésium est accélérée quand le sel se trouve dans une ambiance alternativement chaude et froide où l'absorption de vapeur d'eau et sa condensation sont facilitées tour à tour. Ce sont des phénomènes de ce genre qui expliquent les variations de composition enregistrées sur une même camelle du sommet à la base, ou d'une face à l'autre.

Parler de la composition du sel d'une saline peut donc sembler illusoire. Cependant en dépit des variations annuelles, le climat garde une certaine constance en un

(*) Camelle : énorme tas de sel stocké aux abords de la saline, atteignant parfois des centaines de milliers de tonnes (fig. 21 et 22).

(Photo Soudan.)

FIG. 21. - *Camelle dans un salin d'autrefois.*

(Photo Salicam.)

FIG. 22. - *Camelle dans un salin d'aujourd'hui.*

FIG. 23. — *Les principales salines du bassin occidental de la Méditerranée et de ses abords.*

TABLEAU XX. - *Composition chimique moyenne des sels d'après leur origine, exprimée en g pour 100 g de sel frais*

	Nb	Ca++		Mg++		ClNa		Cl_2Ca		Cl_2Mg		SO_4Mg		SO_4Ca		Insolubles		Eau	
		min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.	min. max.	moy.
MINE :																			
Allemagne	2		0.14		0.03		97.99				0.060		0.082		0.486		0.06		0.66
France	n		0.01		traces						0		traces		0.040				
Hollande	1	0.013		0.011		99.27						0.054		0.044		0.01		0.055	
MER :																			
Atlantique																			
Iles Turks	9	0.097	0.548	0.002	0.210	94.2	96.03	0	0.121	0.01	0.613	0	0.270	0.332	1.839	0.05	0.384		
		1.259		0.617		99.09		0.723		1.562		1.08		3.39		1.037			
Portugal	3	0.05	0.165	0.011	0.681	80.14	87.39	0	0.059	0.048	1.109	0	2.01	0.082	0.491	0.09	0.194	0.48	4.64
		0.359		1.31		95.82		0.178		1.75		4.54		1.22		0.393		10.73	
Espagne :																			
Cadix	2		0.191		0.215		91.14				0.47		0.47		0.65		0.08		5.77
Méditerranée																			
Espagne :																			
Cabo de G. & Mazaron	7	0.126	0.209	0.120	0.525	84.78	89,60			0.31	1.14	0	1.281	0.430	0.669	0.005	0.027	3.32	6.40
		0.350		0.985		94.02				2.09		2.230		0.890		0.06		11.10	
Iviza	6	0.170	0.267	0.007	0.112	88.56	94.97			0	0.03	0.026	0.169	0.580	0.906	0.06	0.115	0.37	2.62
		0.400		0.480		98.21						0.430		1.360		0.22		7.75	
France :																			
Hyères & Camargue*	15	0.06	0.138	0.010	0.044	95.35	96.75			0	0.125	0	0.048	0.180	0.434	0.005	0.047	0,25	2.36
		0.298		0.140		99.65				0.390		0.200		0.626		0.15		3.90	
Italie :																			
Cagliari	12	0.084	0.153	0.026	0.147	88.85	94.10			0.086	0.361	0	0.252	0.285	0.517	0.05	0.111	0.09	4.13
		0.217		0.419		98.48				0.909		0.924		0.737		0.130		8.51	
Trapani	3	0.188	0.201	0.215	0.462	86.04	91.29			0.370	1.067	0.600	0.937	0.660	0.683	0.07	0.15	1.50	5.08
		0.221		0.598		96.19				1.457		1.224		0.751		0.25		8.14	
Tunisie :																			
Mahdia	10	0.112	0.212	0.009	0.232	87.66	92.89			0.070	0.556	0	0.440	0.380	0.700	0.07	0.157	0.78	5.06
		0.262		0.599		97.71				1.500		1.203		0.842		0.25		9.19	
Mégrine	6	0.164	0.180	0.015	0.184	88.32	90.94			0.059	0.481	0	0.304	0.557	0.606	0.02	0.036	2.40	4.15
		0.210		0.379		92.33				1.006		0.606		0.679		0.09		5.57	
Monastir	10	0.143	0.165	0.043	0.121	92.80	94.17			0.141	0.344	0.033	0.164	0.486	0.562	0.15	0.200	5.51	6.69
		0.188		0.250		95.78				0.666		0.394		0.639		0.24		8.60	
Sfax	13	0.107	0.162	0.022	0.163	91.21	94.19			0.086	0.436	0	0.255	0.368	0.547	0.02	0.046	2.07	4.39
		0.257		0.272		98.15				0.840		0.454		0.873		0.14		5.83	
autres tunisiens	8	0.029	0.135	0.006	0.157	88.99	93.18			0	0.553	0.03	0.353	0.10	0.461	0.02	0.05	1.14	4.77
		0.221		0.332		97.63				0.713		0.79		0.750		0.20		9.00	

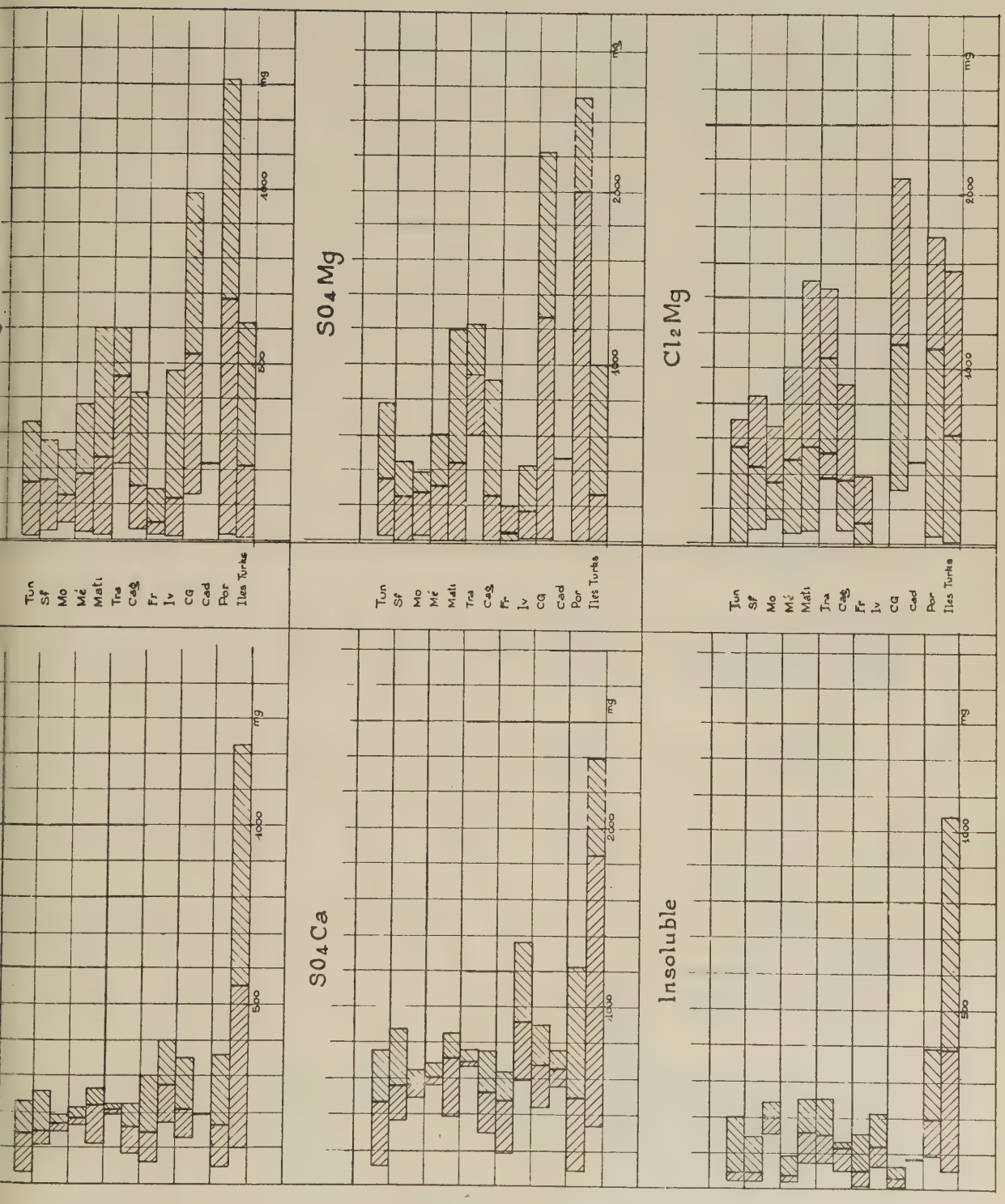


FIG. 24. - *Etendue des variations de la composition chimique des sels d'après leur origine.*

lieu donné et lorsque l'homme s'emploie à contrebalancer les écarts accidentels, la composition chimique du sel a des caractères assez réguliers dans chaque saline.

Le dépouillement des archives du laboratoire de l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes depuis 1930 a fourni 98 analyses de sel provenant des principales régions où la France est susceptible de s'approvisionner (fig. 23), dont l'origine était suffisamment définie pour qu'il en soit fait état. Les compositions moyennes sont réunies dans le tableau XX et illustrées par la figure 24. Y ont été adjoints à titre documentaire quelques analyses de sels de mine et celles indiquées par Hess (74) pour le sel des îles Turks en raison de l'intérêt que lui portent les professionnels et du nombre de documents insuffisants dont nous disposions à son sujet (*). Cette investigation est relativement restreinte, mais elle a l'avantage de porter avec certitude sur des sels destinés au salage du poisson, communément appelés « sels de pêche » qui ont été analysés avec une même méthode par très peu d'opérateurs.

A première vue le sel du midi de la France se caractérise par la constance de sa composition quantitative, marque d'un épuisement plus méthodique de l'eau de mer que dans d'autres contrées où l'empirisme régit encore la récolte. L'intervalle dans lequel varie le taux des impuretés salines ($SO_4Ca + Cl_2Mg + SO_4Mg$) augmente en suivant l'ordre : France (*Fr.*), Monastir (*Mo.*), Iviza (*Iv.*), Mégrine (*Mé.*), Sfax (*Sf.*), Trapani (*Tra.*), Cagliari (*Cag.*), Mahdia (*Mah.*), Cabo de Gata (*C.G.*), Iles Turks (*I.T.*), Portugal (*Por.*). C'est dire que le sel des îles Turks réputé parmi les plus satisfaisants pour le salage de la morue est des plus irréguliers et il paraît difficile d'attribuer ses propriétés à une composition saline définie. Les contradictions ne manquent d'ailleurs pas sur la valeur relative des sels aussi bien dans la littérature spécialisée que chez les professionnels de la pêche.

En valeur absolue, le taux des impuretés salines croît d'une origine à l'autre dans l'ordre ci-dessous :

calcium	= *Fr., Cag., Sf., Mo., Por., Mé., Tra., C.G., Mah., Iv., I.T.*
magnésium	= *Fr., Iv., Mo., Cag., Sf., Mé., I.T., Mah., Tra., C.G., Por.*
chlorure de magnésium	= *Iv., Fr., Mo., Cag., Sf., Mé., Mah., I.T., Tra., Por., C.G.*
sulfate de magnésium	= *Fr., Mo., Iv., Cag., Sf., I.T., Mé., Mah., Tra., C.G., Por.*
sulfate de calcium	= *Fr., Por., Cag., Sf., Mo., Mé., C.G., Tra., Mah., Iv., I.T.*

Ici encore, le sel du Midi, formé de ClNa presque pur, se trouve à l'opposé de celui des îles Turks qui a des teneurs élevées en impuretés notamment en sulfate de calcium. Celui d'Iviza, également très prisé, est aussi parmi les plus riches en SO_4Ca mais il est généralement pauvre en magnésium. Il contient surtout du sulfate tandis que le sel des Iles Turks, mieux pourvu, peut contenir une forte quantité de chlorure. La faveur commune dont ils jouissent semblerait donc résulter plutôt de l'action du sulfate de calcium.

D'autre part les sels très magnésiens comme ceux de Cabo de Gata ne sont pas signalés dans nos pays comme des plus adéquats. La demande qui en est faite à partir des pays nordiques semble due à leur résistance relative au gel plus qu'à leur aptitude à ne pas jaunir le poisson.

Ainsi l'expérience conduit à prêter au calcium un rôle prépondérant dans la protection contre le jaunissement plutôt qu'au magnésium dont le rôle est indéterminé.

Il était naturel de tenter de reproduire des sels de pêche analogues aux plus réputés en réincorporant au sel du Midi les sels secondaires dont il est privé par l'exploitation rationnelle destinée à récolter un sel « standard » convenant à la grande industrie chimique.

(*) Les 3 analyses faites à l'Institut sont d'ailleurs en accord avec celles de Hess.

En supposant que la controverse sur la meilleure composition qualitative et quantitative des sels ait été tranchée, la reconstitution du sel impur pouvait être envisagée de plusieurs manières.

Tout d'abord il avait paru adéquat pour obtenir un mélange bien homogène de malaxer le sel standard avec une solution concentrée des éléments désirés : du chlorure de calcium et du sulfate de magnésium formaient le sulfate de calcium, des sulfate et chlorure de magnésium étaient ajoutés en excès éventuellement. C'est le procédé qui a été employé dans l'expérience « Tissier ».

Les sels mis en sacs de 50 kg à triple enveloppe : jute-papier-jute ont été envoyés à bord dans des caisses à claires-voies qui sont restées empilées dans une cabine du pont inférieur. L'analyse au moment de l'expédition et à l'utilisation montre que, en dépit des précautions prises pour l'emballage et l'entreposage, la composition a notablement changé en trois mois (cf. figure 25). Ces sels très humides au départ perdent précocement l'eau qui n'est pas liée aux molécules des cristaux. Elle dissout non seulement ClNa, mais aussi les surcharges salines introduites : la teneur en eau qui était de 3 à 7 % est tombée entre 1 et 3,5 %, celle de calcium n'a pas changé ou a légèrement augmenté par suite de la solubilisation d'autres constituants dans la saumure, le magnésium subsiste pour moins de 0,1 g pour 100 g dans 15 sels sur 16 et a entraîné dans sa disparition une partie de l'ion sulfurique qui lui était lié. L'autoépuration a été bien supérieure à celle qui se fait normalement en stock qui est figurée ici par **T 11**, sel brut venant d'une autre saline du Midi.

Par ailleurs, la composition proposée à la préparation est atteinte avec une marge d'approximation par défaut de 20 à 15 % de $SO_4^=$ et Ca++ selon que les teneurs sont faibles ou fortes; l'écart est plus élevé encore pour Mg++ quelle que soit la valeur absolue proposée. Quelques essais à échelle industrielle tout aussi décevants ont conduit à procéder à la reconstitution par voie sèche.

Dans la reconstitution à sec, les mêmes constituants sont introduits à l'état solide dans le sel avant le broyage et le transport mécanique (*) qui précèdent le chargement. Ceux-ci assurent l'homogénétié du mélange comme en témoigne l'accord des analyses effectuées par plusieurs laboratoires sur des échantillons différents d'une même livraison.

TABLEAU XXI. — *Variation de la composition du sel en 4 mois de campagne.*

A = sel reconstitué à sec chargé sur 1 bateau.
B = sel brut du Midi chargé sur 4 bateaux.

			Ca++	Mg++	$SO_4^=$	SO_4Ca	SO_4Mg	Cl_2Mg
A	avant		0.299	0.141	0.861	1.017	0.179	0.412
	après		0.304	0.068	0.762	1.035	0.040	0.230
B	avant	1	0.212	0.042	0.502	0.712	—	0.163
		2	0.200	0.031	0.478	0.678	—	0.120
		3	0.195	0.037	0.446	0.631	—	0.145
		4	0.227	0.033	0.542	0.768	—	0.129
		moy.	0.208	0.036	0.492	0.697	—	0.139
	après	1	0.225	0.032	0.511	0.725	—	0.126

(*) Au total 150 à 250 m. parcourus par une succession de chaîne à godets, courroies transporteuses ou vis d'Archimède (25 m.) entre lesquelles s'intercalent une quinzaine de chutes.

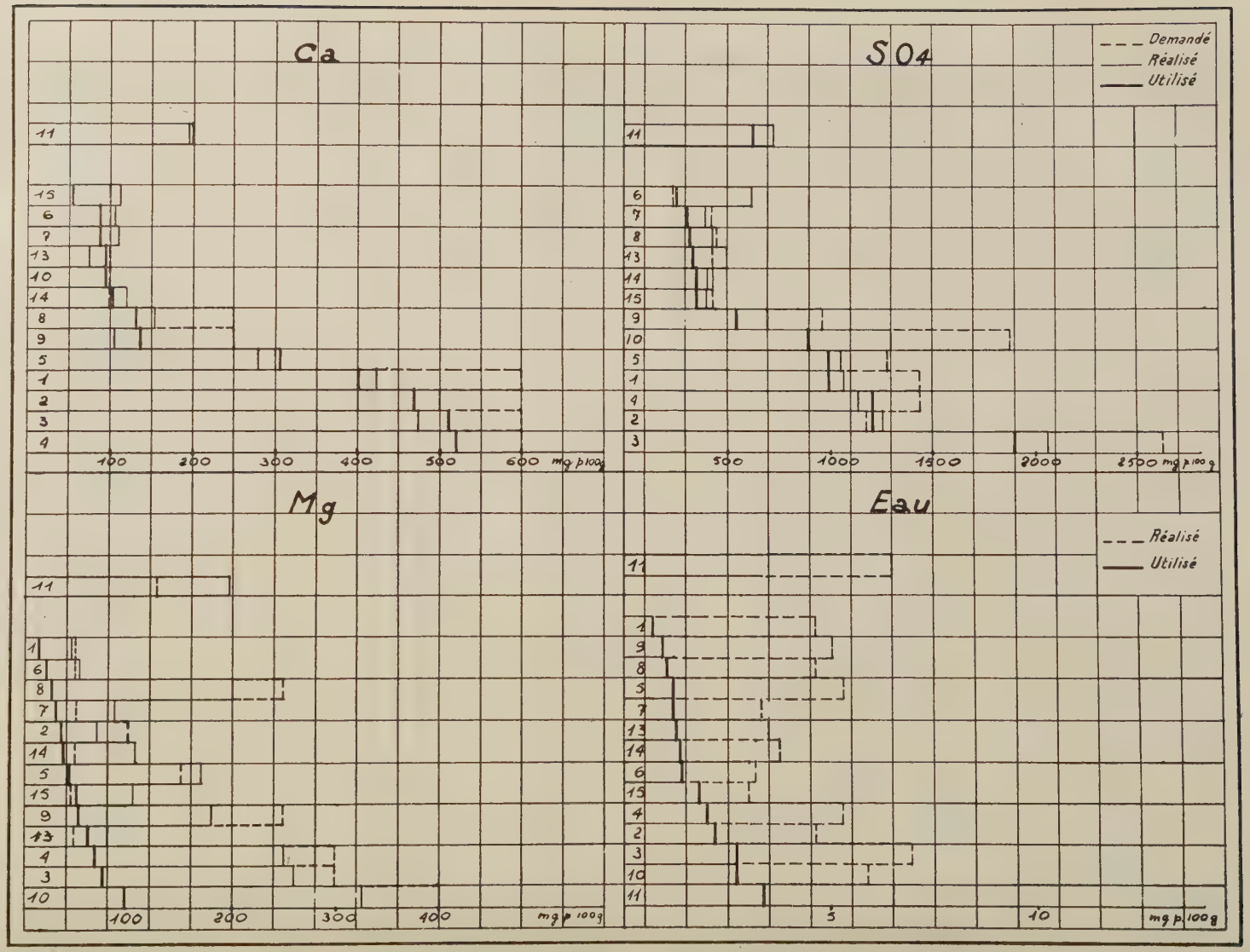


FIG. 25. - *Variation de la composition du sel reconstitué par voie humide, après trois mois d'entreposage (sels du « Tissier »).*

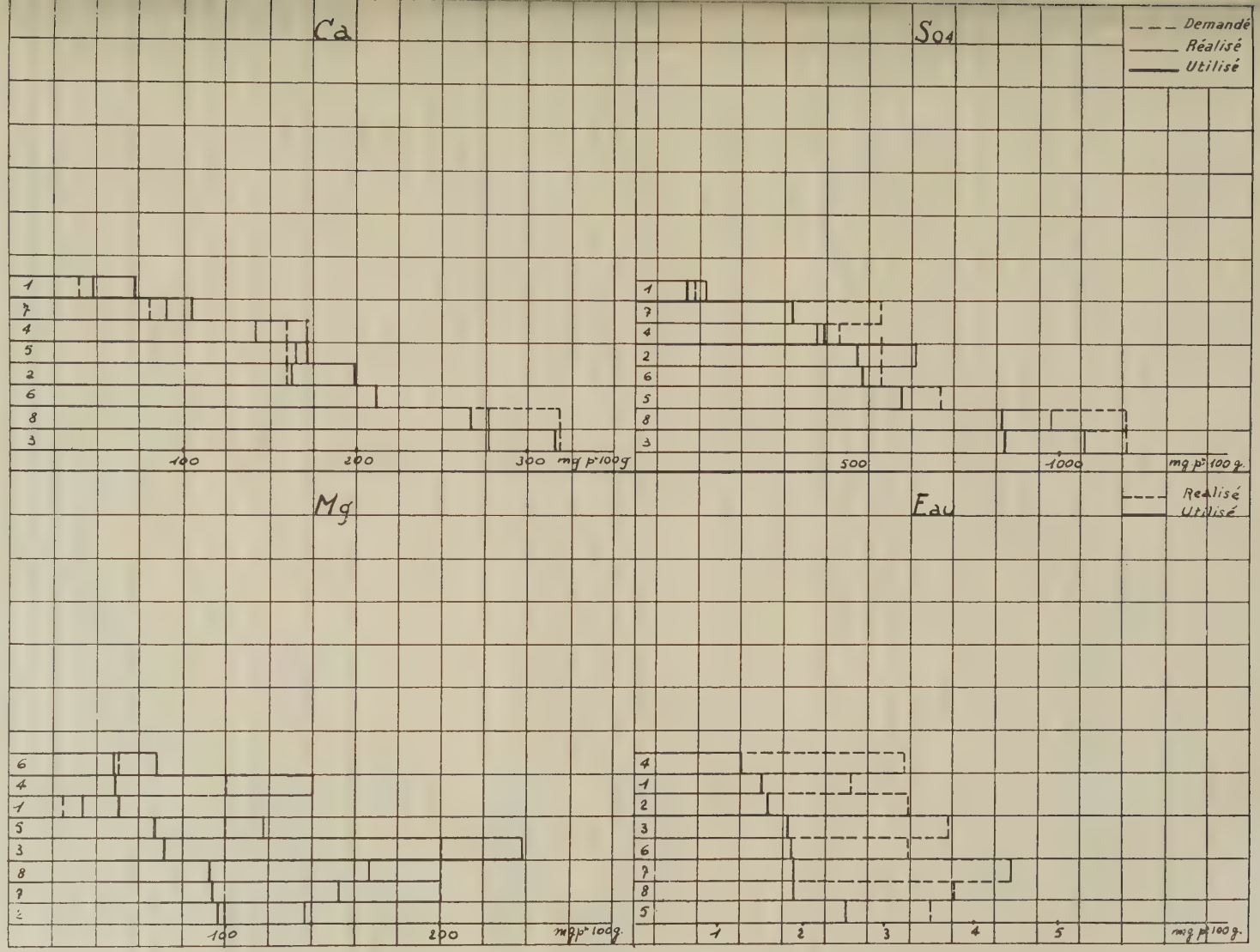


FIG. 26. - *Variation de la composition du sel reconstitué par voie sèche, après trois mois d'entreposage (sels du « Minerva »).*

La figure 26 illustre les résultats obtenus avec les sels de l'expérience « Minerva ». Ils ont été expédiés à bord avec les mêmes précautions que ceux du « Tissier » et ont été utilisés dans le même délai après la préparation.

Des variations de composition analogues se retrouvent mais plus atténuées : la teneur en eau passe de 4 à 2 %, celle de calcium augmente un peu, celle de magnésium toujours sujette à fléchir pendant le vieillissement tombe de moitié environ, mais reste supérieure à la moyenne de la série T qui était pourtant plus élevée initialement; la teneur en ion sulfurique change à peine.

Dans la pratique industrielle, les écarts de composition entre le chargement et la fin de campagne ont été du même ordre. La perte de magnésium est supérieure à celle qui a lieu normalement comme le montre le tableau XXI où le cas d'un sel tout venant du Midi chargé sur 4 chalutiers en début de campagne est juxtaposé à celui d'un sel reconstitué, employé à la même époque.

C'est encore la teneur en magnésium qui s'écarte le plus de la valeur fixée à la préparation. Les teneurs en Ca^{++} et $SO_4^{=}$ sont réalisées avec une erreur de 2 à 15 %, celle du magnésium l'est plus souvent à 20 ou 25 % près. Il demeure que la reconstitution à sec permet de disposer à un moment quelconque d'un sel ayant une composition assez voisine de celle qui est nécessaire alors que le sel venant directement des camelles doit être accepté tel que l'on fait la conduite du salin et les intempéries des années précédentes. Reste à savoir comment le sel reconstitué agit sur le poisson.

II. - INFLUENCE DES IMPURETES SALINES SUR LES PROPRIETES DU SEL

Lorsque le sel est déposé sur la morue, l'eau disponible immédiatement est toujours en quantité insuffisante pour le dissoudre en totalité. La saumure saturée en ClNa qui se forme alors, entraîne les impuretés salines en proportions plus importantes que celles qui existent dans le sel, comme le fait la saumure de lavage après la récolte, ou celle qui s'écoule du sel reconstitué par voie humide.

Voici, à titre d'exemple, les compositions respectives d'un sel reconstitué par voie humide et de la saumure recueillie plusieurs semaines après la préparation, à la base du tas :

	g sels secondaires anhydres pour 100 g ClNa pur	
	Sel	Saumure
Chlorure de magnésium	0,600	13,50
Sulfate de magnésium	0,250	6,73
Sulfate de calcium	0,900	1,88

La suite de ce travail ayant montré l'intérêt de disposer d'une quantité suffisante de sels magnésocalciques dès le début du salage, il importe de savoir si la fraction de la teneur totale cédée au poisson à ce moment est la même à partir d'un sel brut ou d'un sel reconstitué. Elle peut être déterminée en soumettant le sel à une dissolution fractionnée.

Six fioles contenant chacune 55 g de sel de pêche non broyé, ont reçu 25, 50, 75, 100, 125 ou 150 ml eau et ont été agitées mécaniquement 15 min. de façon à ce que la saumure soit saturée (*). Le calcium et le magnésium ont été dosés sur une partie aliquote et rapportés au volume total de la fraction, calculé comme si l'eau s'était saturée seulement en ClNa. Les courbes de dissolution ont été tracées en portant en abscisse les volumes d'eau utilisés, en ordonnée les poids de Ca^{++} et Mg^{++} entraînés. Les fractions successives correspondent à peu près à la dissolution de 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6 et 6/6 du poids de sel bien que les premières soient surchargées par les impuretés salines et que la dernière laisse quelques cristaux non dissous.

(*) Il faudrait 153,5 ml. eau pour dissoudre le même poids de ClNa pur à 20°C.

Trois sels bruts et six sels reconstitués à sec gardés au laboratoire depuis dix-huit mois environ (*) ont été soumis à cet essai (graphiques 27 & 28). Tous avaient le grain usuel pour le salage de la morue qui laisse un refus au tamis n° 20 de l'ordre de 95 %.

Leurs teneurs en calcium et magnésium se situaient dans des intervalles assez larges comme l'indique le tableau XXII des compositions en g pour 100 g porté ci-dessous :

TABLEAU XXII. - *Composition des sels soumis à la dissolution fractionnée.*

VARIÉTÉS DE SEL		Ca++ g	Mg++ g	SO_4Ca g	SO_4Mg g	Cl_2Mg g
A préparés par coupage des eaux saulnantes en vue de s'approcher d'une composition fixée.		0.139	0.105			
B préparés par coupage des eaux saulnantes en vue de s'approcher d'une composition fixée.		0.175	0.049			
C - non lavé de Guérande		0.386	0.250	1.344	0.226	0.801
D - reconstitué à sec	depuis 18 mois	0.184	0.031			
E - id.	depuis 18 mois	0.193	0.060	0.656	0.157	0.113
F - id.	depuis 18 mois	0.171	0.109	0.582	0.276	0.211
G - id.	depuis 18 mois	0.296	0.182	1.005	0.425	0.380
H - id.	depuis 18 mois	0.305	0.182	1.039	0.427	0.375
J - id.	depuis 15 j.	0.214	0.074	0.727	0	0.290

Les neuf courbes se rapportant à un même élément, ont même allure et dépendent plus de sa teneur dans le sel que de la façon dont il a été incorporé. Chacune débute par une branche ascendante à pente forte, puis s'infléchit et tend avec une pente souvent très faible vers la teneur totale de l'élément considéré dans le sel. Les irrégularités sont dues à l'hétérogénéité du grain des différentes prises d'essai qui devait être respecté ici alors qu'il est réduit par broyage dans l'analyse courante.

Tout se passe comme si la dissolution d'une couche externe des cristaux de sel entraînait prématurément les impuretés retenues dans les couches sous jacentes. Dans le cas de Mg++, 50 à 95 % sont déjà dissous en même temps que 1/6 du poids de sel. Dans le cas de Ca++ où l'épuisement est limité par la faible solubilité de SO_4Ca, la branche ascendante de la courbe se poursuit d'autant plus loin que le sel est plus riche en calcium. Les cas extrêmes sont représentés par deux sels bruts : sel C riche en calcium où le palier final disparaît presque, sel A pauvre en calcium où il débute dès la dissolution de 1/6 du poids du sel.

En somme, tout le magnésium est presque immédiatement disponible, alors que le calcium est cédé plus progressivement aussi bien à partir des sels reconstitués que des sels bruts. Cette similitude des deux sortes de sels n'est pas due à la réorganisation interne des cristaux qui peut survenir pendant la conservation des sels reconstitués puisque le sel J fraîchement préparé se comporte comme les plus anciens. La réorganisation serait d'ailleurs possible pendant le délai de deux mois minimum qui sépare la préparation de l'utilisation à bord.

Après avoir envisagé la solubilisation des diverses impuretés salines dans la

(*) Sauf le sel J préparé 15 jours avant l'essai.

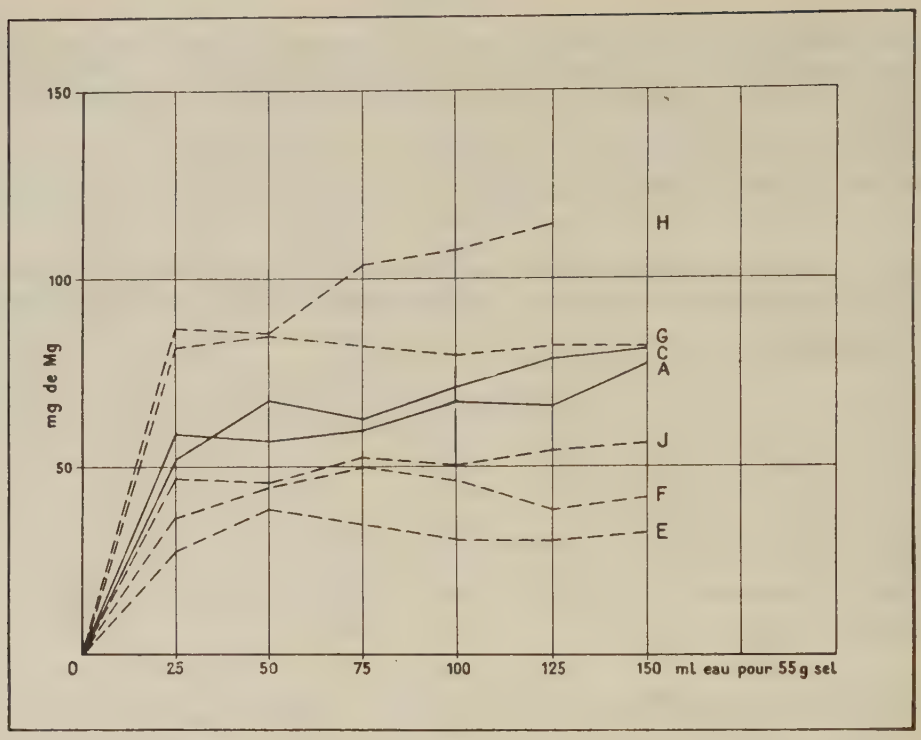


FIG. 27. - *Dissolution fractionnée du sulfate de calcium occlus dans le sel.*

masse des cristaux, il n'est pas indifférent de connaître leur action individuelle. Suivant que les sulfates ou les chlorures de magnésium ou de calcium prédominent, les propriétés physiques de la saumure de ClNa pur telles que la viscosité qui influe directement sur la vitesse de pénétration dans le poisson sont plus ou moins modifiées. Le tableau XXIII indique les concentrations, densités et viscosités des solutions saturées mixtes des divers sels en présence, cas extrêmes qui permettent de voir plus nettement l'action des composants.

Le sulfate de calcium très peu soluble dans l'eau est un peu plus soluble dans la saumure de ClNa pur surtout quand elle est diluée, mais pratiquement insoluble dans les solutions saturées mixtes. Cependant, même quand il est indécelable par l'analyse chimique courante, il augmente très légèrement la densité et la viscosité des saumures.

Le chlorure de magnésium moins soluble dans la saumure que dans l'eau se dissout néanmoins à raison de 5,1 g pour 100 g. Il accroît la densité et la viscosité, mais relativement moins que le sulfate de magnésium. Suivant que l'ion Mg^{++} est à l'état de chlorure ou de sulfate dans les saumures saturées à deux composants, 1 g augmente respectivement la densité à 0°C de $5{,}7.10^{-3}$ ou 10.10^{-3} et la viscosité à 0°C de 7,2 millipoises ou 9,0 millipoises. Les mêmes faits se retrouvent dans les solutions saturées plus complexes.

Lorsque la température s'élève, les différences de densité d'une saumure à l'autre augmentent en raison de l'accroissement de concentration du magnésium surtout s'il est sous forme de sulfate; la viscosité, par contre, n'est plus à 20°C que 60 à 70 % de ce qu'elle était à 0°C dans des solutions saturées par les mêmes sels. Ceci rend compte à la fois de la rapidité plus grande du salage aux températures élevées et de ce que des quantités minimes d'impuretés salines sont susceptibles de retarder très sensiblement la pénétration du sel, en portant la valeur absolue de la viscosité très au-dessus de celle d'une saumure de ClNa pur aux températures de 0° à 5°C où a lieu normalement le salage de la morue.

Une dernière question concerne l'insoluble dont le poids insignifiant n'exclut

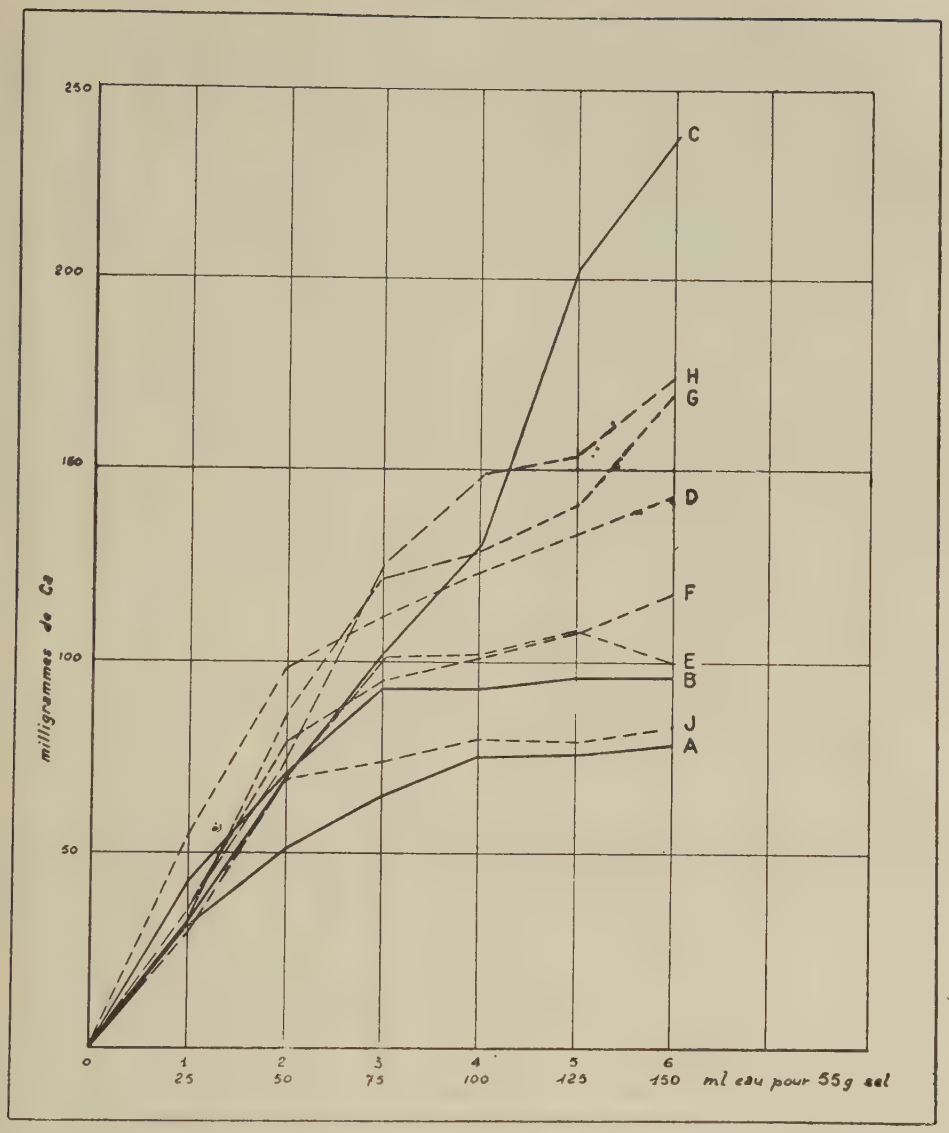


FIG. 28. - *Dissolution fractionnée des sels de magnésium occlus dans le sel.*

le rôle éventuel. La tradition rapporte, en effet, que les sels de l'Ouest riches en plubles terreux ou ceux qui contenaient des « figues » donnaient toute satisfaction as le salage de la morue. L'insoluble isolé à raison de 1,04 % d'un sel gris de Guéde avait la composition suivante :

Perte au feu	7,47	dont matières organiques	2,67
Insoluble aux acides	69,69		
Ion chlorhydrique	néant		
Ion sulfurique	9,83		
Ion phosphorique	0,097		
Alumine	2,47		
Sesquioxyde de fer (Fe_2O_3) ...	1,48	soit en Fe	1,03
Chaux	6,53	soit en Ca	4,66
Magnésie	0,90	soit en Mg	0,55
Oxyde de cuivre	traces		
Total dosé	98,47		

TABLEAU XXIII. - *Densité, viscosité et concentration des saumures saturées en ClNa, Cl_2Mg, SO_4Mg et SO_4Ca.*

SELS DISSOUS A SATURATION	DENSITÉ		VISCOSITÉ (*millipoise*)		SOLUBILITÉ A 0°C EXPRIMÉE EN G CORPS DISSOUS DANS											
					100 ml solution				100 g solution				100 g eau			
	0°C/ 4°C	20°C/ 4°C	0°C	20°C	ClNa	Cl_2Mg	SO_4Mg	SO_4Ca	ClNa	Cl_2Mg	SO_4Mg	SO_4Ca	ClNa	Cl_2Mg	SO_4Mg	SO_4Ca
ClNa	1.208	1.202	28.5	20.3	31.7				26.3				35.8			
ClNa + Cl_2Mg	1.217	1.212	39.9	24.2	23.73	6.19			19.5	5.1			26.0	6.75		
ClNa + SO_4Mg	1.243	1.231	60.0	43.1	30.34		17.34		24.4		13.9		39.6		22.6	
ClNa + SO_4Ca	1.212	1.205	31.4	21.3	30.68			0.63	25.3			0.52	34.1			0.70
ClNa + Cl_2Mg + SO_4Mg	1.260	1.255	82.9	51.7	15.90	11.75	4.87		12.6	9.3	3.9		17.0	12.6	5.2	
ClNa + Cl_2Mg + SO_4Ca	1.227	1.223	43.1	26.1	19.96	10.21		traces	16.3	8.5		traces	21.6	11.4		traces
ClNa + SO_4Mg + SO_4Ca	1.254	1.240	62.0	50.9	30.46		17.82	traces	24.3		14.2	traces	39.5		23.1	traces
ClNa + Cl_2Mg + SO_4Mg + SO_4Ca	1.260	1.256	83.8	52.2	15.08	11.65	6.94	traces	11.9	9.2	5.5	traces	16.2	12.5	7.5	traces

L'examen spectrographique de la fraction insoluble aux acides a révélé la présence Si++++, Al+++, Mg++, Fe+++ et en moindres quantités Ti+++, Ca++ et Na+, st-à-dire les éléments de l'argile commune. L'insoluble total d'un sel blanc du Midi mis au même examen contenait de fortes quantités Na+, K+, Mg++, Ca++, Fe+++ Si++++, des quantités plus faibles Al+++, Cu++, Sr++ et Ti+++ et des traces de n++ et Pb++. En tenant compte des éléments dissous par les acides dans le pre-ier cas, les deux compositions élémentaires minérales sont extrêmement voisines. peu de fer et les traces de cuivre qui pourraient catalyser une oxydation se trou-nt dans l'un comme dans l'autre et ne peuvent guère justifier la différence d'action voquée.

Celle-ci pourrait tenir à la composition des matières organiques, résidus de la des microorganismes halophiles dont il a été question (1re partie - chap. 1 - IV). processus habituel de dégradation des matières organiques est tel que, des trois ands groupes de substances qui les constituent, les lipides sont celles qui subsistent plus longtemps. Les stérols en particulier, dont la présence est à présumer dans des ganismes où divers caroténoïdes ont été caractérisés, résistent très longtemps à la struction microbienne et pourraient agir comme antioxydants.

L'analyse des lipides a été entreprise comparativement sur le sel de Guérande un sel standard du Midi. Après épuisement de 1 kg de sel par le chloroforme, le lvant a été distillé et le résidu repris par le benzène a permis de faire les détermi-tions ci-dessous :

	Guérande	Midi
Poids total par kg de sel	27,5 mg	17,8 mg
Indice d'acide	7,35	4,99
Indice de saponification	344,8	266,1
Insaponifiable	41 %	52 %

Une fausse manœuvre analytique ne nous a pas permis de pousser plus avant recherche que nous nous proposions qui paraissait justifiée par la teneur élevée en saponifiable trouvée. Notons que l'odeur fine de violette, dégagée par le sel en masse nichement récolté vient à l'appui de l'hypothèse. Quoi qu'il en soit, les quelques esures faites indiquent une similitude certaine dans la composition des deux graisses.

Ainsi dans des sels aussi différents que ceux de Guérande et du Midi, les inso-bles ont des compositions chimiques tout à fait comparables. Leur état physique au ntraire se distingue nettement : alors que l'insoluble des sels du Midi est presque stallin et assez facile à isoler par filtration, celui du sel de Guérande était colloï-l et presque impossible à filtrer sur les filtres les plus lâches. Après centrifugation, lavage destiné à le priver de chlorures, a même été rendu difficile par sa tendance floculer. De même l'insoluble des sels du Midi lavés sommairement à la récolte, mate plus les filtres que celui des sels lavés normalement. Toutes choses égales illeurs, les temps de filtration peuvent tripler sinon plus. Il est hors de doute que sel déposé sur la morue se trouvera de la même façon en présence d'une surface us ou moins efficacement colmatée et verra sa pénétration ralentie d'autant. L'in-uble est donc susceptible lui aussi de modifier la vitesse du salage, non comme les s secondaires par voie physique, mais par une action mécanique.

TABLEAU XXIV. - *Composition des sels « Tissier ».*

N°	Ca++ g	Mg++ g	Ca++ + Mg++ g	mM Ca++/Mg++ mM	Cl— g	SO_4= g	SO_4Ca g	SO_4Mg g	SO_4Na_2 g	Cl_2Mg g	ClNa g	Sels totaux anhydres g	Insoluble g	Eau g	Total dosé g
1	0.403	0.015	0.418	16.28	58.84	0.988	1.375	0.032	—	0.036	97.00	98.45	0.05	0.73	99.23
2	0.458	0.036	0.494	7.74	57.87	1.236	1.551	0.170	—	0.006	95.40	97.13	0.05	2.23	99.41
3	0.500	0.072	0.572	4.22	57.03	1.852	1.701	0.357	0.546	—	94.00	96.51	0.045	2.67	99.22
4	0.507	0.067	0.574	4.59	57.99	1.193	1.728	—	—	0.262	95.50	97.49	0.04	1.98	99.51
5	0.300	0.042	0.342	4.33	58.82	0.986	1.021	0.208	0.143	—	96.95	98.32	0.02	1.23	99.57
6	0.091	0.025	0.116	2.20	59.09	0.247	0.309	0.036		0.070	97.36	97.77	0.04	1.46	99.27
7	0.091	0.033	0.124	1.67	59.41	0.313	0.309	0.119	—	0.035	97.80	98.26	0.03	1.16	99.45
8	0.134	0.029	0.163	2.81	59.36	0.328	0.455	0.009	—	0.106	97.88	98.45	0.03	0.98	99.46
9	0.139	0.053	0.192	1.59	59.13	0.532	0.473	0.249	—	0.010	97.45	98.18	0.085	0.96	99.22
10	0.093	0.095	0.188	0.59	58.63	0.878	0.316	0.471	0.415	—	96.65	97.85	0.105	1.69	99.64
11	0.193	0.126	0.319	0.93	57.76	0.610	0.656	0.184	—	0.348	94.79	95.98	0.220	3.35	99.55
13	0.094	0.063	0.157	0.90	59.28	0.342	0.319	0.147	—	0.130	97.57	98.17	0.085	1.30	99.55
14	0.103	0.039	0.142	1.60	59.23	0.349	0.350	0.128	—	0.052	97.58	98.11	0.075	1.39	99.58
15	0.056	0.049	0.095	0.69	59.02	0.365	0.192	0.243	0.054	—	97.29	97.78	0.070	1.87	99.72
16	0.225	0.041	0.266	3.32	58.75	0.590	0.764	0.064	—	0.110	96.71	97.65	0.070	1.85	99.57
17	0.209	0.029	0.238	4.38	59.25	0.521	0.708	0.025	—	0.093	97.56	98.39	0.070	1.42	99.88

TABLEAU XXV. - *Composition des sels « Minerva ».*

N°	Ca++ g	Mg++ g	Ca++ + Mg++ g	mM Ca++/Mg++ mM	Cl— g	SO_4= g	SO_4Ca g	SO_4Mg g	Cl_2Ca g	Cl_2Mg g	ClNa g	Sels totaux anhydres g	Insoluble g	Eau g	Total dosé
1	0.071	0.052	0.123	0.83	59.18	0.123	0.174	—	0.054	0.204	97.28	97.71	0.040	1.52	99.27
2	0.200	0.098	0.298	1.24	59.00	0.526	0.681	0.057	—	0.341	96.88	97.96	0.031	1.59	99.58
3	0.317	0.073	0.390	2.63	58.72	0.874	1.078	0.142	—	0.174	96.59	97.98	0.030	1.82	99.83
4	0.172	0.049	0.221	2.13	59.25	0.446	0.585	0.047	—	0.156	97.49	98.28	0.060	1.28	99.62
5	0.173	0.067	0.240	1.57	58.33	0.635	0.588	0.275	—	0.045	96.10	97.01	0.030	2.47	99.51
6	0.212	0.049	0.261	2.62	58.89	0.542	0.721	0.041	—	0.161	96.89	97.81	0.027	1.88	99.72
7	0.106	0.095	0.201	0.68	58.79	0.372	0.361	0.148	—	0.255	96.60	97.37	0.007	1.90	99.28
8	0.268	0.094	0.362	1.73	58.57	0.867	0.913	0.281	—	0.146	96.39	97.73	0.037	1.91	99.68
Min.	0.225	0.032	0.257	4.27	59.23	0.511	0.725	—	0.033	0.126	97.45	98.33	0.130	1.48	99.94

COMPOSITION DES SELS EXPERIMENTES SUR LE « TISSIER » ET LE « MINERVA »

Comme nous l'avons exposé dans la première partie, les travaux antérieurs ont établi qu'un certain taux de calcium et de magnésium dans le sel est favorable à l'obtention d'une morue blanche, mais le mode d'action de ces ions, le rôle de chacun d'eux, l'influence de l'état sous lequel ils se trouvent, chlorure ou sulfate, n'ont pas été abordés. Le choix des sels essayés dans nos deux séries de salage a été arrêté en vue de répondre à ces questions, en dissociant autant que possible l'action des différents ions : à une quantité déterminée de calcium ont été associées des quantités variables de magnésium (Cl_2Mg ou SO_4Mg) et inversement. Simultanément, ces diverses combinaisons qui variaient dans un assez large intervalle pouvaient faire apparaître l'influence favorable soit d'une quantité totale ($Ca^{++} + Mg^{++}$), soit d'un certain rapport moléculaire des ions $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$ correspondant à la formation de sels mixtes. Les imperfections de la reconstitution et surtout le vieillissement ont profondément modifié le schéma primitif comme nous l'avons déjà signalé : la teneur en magnésium en particulier est extrêmement basse dans presque tous les sels « Tissier » et reste faible dans la série « Minerva » (cf. tableau XXIV & XXV, composition des sels « Tissier » et « Minerva »). L'étendue de la variation des teneurs en calcium et du rapport moléculaire. $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$ est néanmoins demeuré suffisant pour permettre l'interprétation.

A côté des sels reconstitués, la série « Tissier » comprenait trois sels bruts non avés exempts d'addition, numérotés **11**, **16** et **17**, provenant de deux salines du Midi.

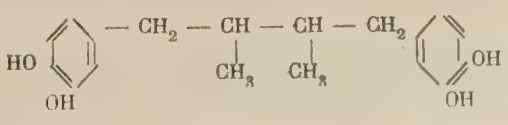
Enfin, quelques essais destinés à mettre en évidence le rôle présumé des dérivés d'oxydation des graisses dans le jaunissement (cf. 1re partie, chap. 2) ont été tentés par adjonction au sel d'antioxydants ou de corps susceptibles de se transformer en antioxydant. Dans la série « Tissier » le sel **13** a reçu du phosphate disodique, le **14** du nitrate de sodium et le **15** du nitrite de sodium à raison de 0,1 pour 100. Le pouvoir antioxydant des phosphates est faible et leur addition était bien superflue dans un milieu organique qui en est largement pourvu (cf. 3e partie, chap. 2); en pratique le lot **13** n'a pas à être distingué des premiers de la série.

Les nitrates ne sont pas antioxydants par eux-mêmes, mais ils sont réduits par les bactéries du poisson en nitrites dont le pouvoir antioxydant est bien connu.

Dans le même ordre d'idées, un antioxydant organique des graisses, l'acide nordihydrogaïarétique (NDGA) en solution propylène glycol a été vaporisé sur deux lots de poisson immédiatement avant le salage faute de pouvoir être ajouté dans le sel (*).

A la lumière des résultats obtenus dans la série « Tissier », la série « Minerva » a pu être allégée; elle ne comprend en particulier aucun sel brut et un seul sel antioxydant **M 8** qui a reçu 0,5 pour 100 de nitrite de sodium.

(*) L'acide nordihydrogaïarétique est un polyphénol qui a été découvert dans les feuilles et les rameaux d'un arbuste nommé *Larréa Divaricata* [Blaizot & Cuvier (12)] commun dans les régions désertiques du Mexique et des Etats-Unis. Ses propriétés antioxydantes et sa solubilité dans les graisses en ont fait rapidement un antioxydant d'usage courant aux Etats-Unis. Sa formule est :



CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SEL SUR LE JAUNISSEMENT ET LA COMPOSITION MINERALE DE LA MORUE SALEE

La tendance du muscle à jaunir dans la région superficielle qui reçoit le sel est ne raison pour suspecter celui-ci de causer le jaunissement.

Si le salage n'était rien de plus qu'une dissolution du sel dans l'eau des tissus jus- u'à saturation afin d'inhiber la croissance bactérienne, chaque constituant du sel serait une même concentration en tous les points du poisson. S'il est au contraire accom- agné de réactions secondaires des différences de composition locales doivent apparaî- re. C'est pourquoi les morues destinées à l'analyse ont été découpées dans l'épais- eur de façon à isoler une couche superficielle de 2 à 3 mm. d'épaisseur désignée *S*, ar opposition au reste formant la couche profonde *P*. L'inégalité de la surface a bligé à sectionner chaque morue en fragments n'excédant pas 30 cm² sur lesquels le écoupage pouvait être effectué avec des couteaux à lame large. Les résultats numéri- ues et graphiques exposés plus loin n'ont pas présenté de décalage systématique d'un ot à l'autre qui puisse laisser croire que ce mode de découpage primitif ait été l'occa- ion de grosses erreurs d'échantillonnage.

Les prélèvements comprenaient trois à quatre morues par lot, utilisées en lais- ant aussi peu de déchets que possible. Elles ont été soigneusement brossées afin de étacher tout le sel adhérent, puis désarêtées et dépouillées; après découpage au cou- eau elles ont été hachées au hache-viande et conservées en bocaux de verre blanc odés. Les échantillons « Tissier » ont été gardés à température ambiante, ceux du Minerva » à + 1°, + 2°. Sauf indication contraire, tous les dosages mentionnés ont orté sur cette matière première.

L'analyse a été effectuée après destruction sulfo-nitro-perchlorique de la matière rganique selon la méthode décrite dans l'annexe. La part des composants apportés ur le salage a été distinguée de celle appartenant en propre à la morue en analysant, ar la même méthode, du muscle de morue fraîche. Des filets avaient été prélevés sur es morues vivantes, découpés en gros fragments et mis aussitôt sous alcool, au mo- ent des essais à bord du « Tissier » comme à bord du « Minerva ». L'homogénéité e l'échantillon a été assurée par un découpage, puis un broyage par billes au sein e l'alcool, suivi d'une agitation énergique avant chaque prélèvement. Pour pallier aux fférences éventuelles d'hydratation de cette suspension hydroalcoolique de chair, tous s dosages ont été effectués en quadruple sur des prises d'essai distinctes et assez pieuses.

Chaque fois que la comparaison de la matière fraîche et de la matière salée a é nécessaire, les résultats ont été rapportés à la matière organique qui demeure rela- vement constante malgré le salage. En fait, elle perd des composés azotés solubles ou lubilisés par la saumure (*) mais cette perte est négligeable en regard des surchar- s de chlorure de sodium et autres minéraux qui pèsent sur la matière sèche ou la atière minérale auxquelles sont rapportés communément les résultats d'analyses.

(*) 100 g de chair d'églefin broyés dans des saumures contenant de 3,5 à 17,5 g ClNa par litre ssent dans la saumure environ 1 g de son azote total [Logan (105)] ce qui représente de l'ordre de g de composés azotés.

TABLEAU XXVI. - *Teneur en fer de la morue salée dans les zones superficielles et profondes en fonction du jaunissement.*

NUMÉRO DES LOTS	TEINTE 11 SEMAINES APRÈS SALAGE	mg Fe POUR 100 g CHAIR	
		S	*P*
T 8 bis	I	3.76	0.50
T 7 bis	I	0.62	0.50
T 14	II	1.30	0.64
T 11	II	3.74	0.32
T 1	III	3.74	0.52
T 16	V	0.76	0.32

Le matériel ainsi préparé, les diverses hypothèses exposées dans la première partie du chapitre II ont été éprouvées successivement. L'une des premières était que le jaunissement pouvait être dû simplement à des sels ferriques. Voici les teneurs en fer qui ont été trouvées dans des échantillons rangés par ordre de teinte croissante (*).

La concentration en fer est systématiquement plus forte en surface qu'en profondeur ce qui s'explique aisément par l'usage de couteaux en acier dans la préparation, mais sa variation est indépendante de la couleur du poisson. La teneur en fer est d'ailleurs trop faible en valeur absolue pour conférer à la chair une teinte perceptible, au moins sous la forme de sels ferriques seule compatible avec la teinte jaune incriminée. Il faut donc conclure avec BOURY (14) que les sels de fer ne sont pas la cause directe de ce type de jaunissement de la morue.

Une deuxième question était de savoir si le jaunissement était corrélatif à une dessiccation des tissus. Rappelons que les morues conservées à température ordinaire s'humidifient quand le brunissement est suffisamment avancé; mais ce peut être l'effet de l'hygroscopicité du sel ou d'une altération de la chair.

Lorsque l'eau a été dosée dans des morues de teinte claire, convenablement ressuées, sa teneur a toujours été plus forte dans la zone superficielle jaunie que dans la zone profonde et blanche, comme l'indique le tableau XXVII dans lequel les échantillons ont été classés par ordre de couleur de plus en plus foncée. La déshydratation du poisson ne peut donc être invoquée comme cause du jaunissement.

Par contre, l'existence d'une humidité superficielle forte serait en accord avec l'hypothèse qui prête au jaunissement une origine chimique du type réaction de Maillard. Mais ni les humidités en surface et en profondeur, ni leurs écarts ne présentent de relations définies avec le jaunissement et il n'y a là rien de plus qu'une indication favorable.

Ayant écarté ces deux questions préalables voyons comment le jaunissement de la morue salée est lié à la composition du sel.

(*) Matériel préparé spécialement, découpé uniquement avec des couteaux et ciseaux inoxydables

TABLEAU XXVII. - *Teneur en eau de la morue salée dans les zones superficielles et profondes en fonction du jaunissement.*

Durée après salage												
11 semaines à température ambiante (*)	N°	T 15	T 13	T 14	T 17	T 16						
	S	54.26	54.75	53.55	55.43	53.48						
	P	52.16	53.87	53.37	52.86	51.39						
	S-P	+ 2.10	+ 0.88	+ 0.18	+ 2.57	+ 2.08						
				moyenne + 1.56								
45 semaines à + 1°, + 2° C	N°	T 8 bis	T 7	T 11	T 14	T 1	T 16					
	S	54.12	53.47	52.63	53.78	51.11	50.79					
	P	52.64	53.06	53.55	53.60	49.85	50.59					
	S-P	+ 1.48	+ 0.41	— 0.92	+ 0.18	+ 1.26	+ 0.20					
				moyenne + 0.45								
12 semaines à température ambiante (*)	N°	M 3	M 12	M 5	M 2	M 7	M 11	M 6	M 9	M 10	M 4	M 1
	S	59.54	53.42	59.75	52.86	58.42	52.91	58.14	53.73	54.33	58.19	57.14
	P	57.40	51.31	58.19	50.93	57.61	50.11	56.49	50.72	50.11	57.17	55.87
	S-P	+ 2.14	+ 2.11	+ 1.56	+ 1.93	+ 0.81	+ 2.80	+ 1.65	+ 3.01	+ 4.22	+ 1.02	+ 1.27
						moyenne + 1.91						

(*) Température ambiante = celle de la cale # celle de l'océan (cf. page 177) c'est-à-dire 0° à 14° C environ.

I. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SEL SUR LE JAUNISSEMENT

Etant donné le rôle supposé de l'oxydation, éventuellement catalysée par le sel, les investigations ont été étendues au delà des principaux éléments variants du sel : Ca^{++}, Mg^{++}, $SO_4^{=}$, à quelques-uns de ses constituants mineurs : K^{+}, iodures ainsi qu'aux composés indéterminés qui peuvent être entraînés par son lavage. L'action des substances étrangères au sel, additionnées comme antioxydant sera également rapportée ici.

Le calcium et le magnésium — dont l'influence a été reconnue antérieurement, ont été le plus souvent considérés globalement. C'est ainsi que Boury (16) dans une étude portant sur huit sels concluait que le sel le plus adéquat doit avoir une somme des teneurs en calcium et magnésium comprise entre 0,3 et 0,6 g pour 100 g.

Dans le tableau XXVIII les sels du « Tissier » utilisés sur des lots travaillés de façon comparable, et ceux du « Minerva » ont été classés par ordre croissant d'après cette somme et divisés dans chaque série en trois groupes contenant de 0,1 à 0,2 g, de 0,2 à 0,3 g et de 0,3 à 0,6 g ($Ca^{++} + Mg^{++}$) pour 100 g. La teinte des morues correspondantes a été inscrite au-dessous de chaque sel **T** au moyen de l'échelle conventionnelle; elle a été exprimée par une suite d'inégalités dans la série « Minerva » où la similitude des tons ne permettait pas d'employer le système de la numération discontinue.

Tableau XXVIII. - *Jaunissement de la morue après onze à douze semaines de salage en fonction de la somme des teneurs en calcium et magnésium.*

pour 100 g sel g ($Ca^{++} + Mg^{++}$)		« Tissier »	« Minerva » (*)
0.1 à 0.2 g	numéro	**6, 7, 13, 8, 10, 9**	**1**
	teinte	I, I, II, I, II, I	
0,2 à 0,3 g	numéro	**17, 16**	**7, 4, 5 Min. (**) 6, 2**
	teinte	IV, IV	
0,3 à 0,6 g	numéro	**11, 5, 1, 3, 4, 2**	**3**
	teinte	II, II, III, III, III, IV	

(*) Les teintes des lots « Minerva » ne pouvant être représentées par une numérotation discontinue sont exprimées dans l'ordre croissant par l'inégalité :

3 # 5 < 2 < 7 < 6 < 4 < Min. < 1.

(**) **Min.** = cargaison normale du « Minerva ».

Dans l'expérience « Tissier », la tendance au jaunissement a été la plus grande quand les sels étaient le plus riche en sels secondaires. Dans celle du « Minerva » faite pour cette raison avec des sels moins chargés, le lot le plus blanc correspond bien à un sel contenant plus de 0,3 g ($Ca^{++} + Mg^{++}$) pour 100 g et le plus jaune à

un sel n'en contenant que 0,12 g; mais dans l'intervalle, les lots s'approchent d'une teinte extrême ou de l'autre indépendamment de la teneur des sels en sels secondaires.

La norme proposée ne peut donc être retenue telle quelle. Mais l'existence d'une concentration optimum de ($Ca^{++} + Mg^{++}$) est vérifiée : dans la première expérience tous les sels contenant moins de 0,2 g ($Ca^{++} + Mg^{++}$) ont fourni des morues de teinte claire contrairement à ceux qui en contenaient plus; dans la deuxième, le jaunissement les lots **M 1** et **M 7** par opposition à **M 3** plutôt blanc marque qu'un minimum d'impuretés est nécessaire.

Essayons de préciser la valeur de cet intervalle en comparant des échantillons où la somme ($Ca^{++} + Mg^{++}$) est la seule variable : dans chaque couple répertorié au tableau XXIX les teneurs en Ca^{++} et Mg^{++} augmentent simultanément et le magnésium est réparti entre chlorure et sulfate de façon à peu près similaire.

La teinte reste la même quand ($Ca^{++} + Mg^{++}$) passe du simple au double entre 100 et 350 mg; elle devient foncée quand ($Ca^{++} + Mg^{++}$) avoisine 600 mg, mais l'accroissement étant dû surtout à Ca^{++}, le jaunissement peut être imputé aussi bien à un excès de calcium.

Par ailleurs, l'inconstance des résultats obtenus dans l'industrie en se basant sur la somme ($Ca^{++} + Mg^{++}$) pour juger de l'aptitude du sel à saler la morue, montre que ce critère est trop sommaire. Mieux vaut chercher à dissocier l'action de Ca^{++} d'une part, Mg^{++} de l'autre, à l'état de Cl_2Mg ou de SO_4Mg.

TABLEAU XXIX. - *Relation entre le jaunissement de la morue et la teneur en* ($Ca^{++} + Mg^{++}$) *du sel*

N° des lots	Ca^{++} mg	Mg^{++} mg			$Ca^{++}+Mg^{++}$ mg	Teinte après t semaines			
		total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg		t = 11	t = 17	t = 22	t = 31
T 13	94	63	33	30	157	II	II	IV	IV
T 11	193	126	89	37	319	II	II	IV	IV
T 6 bis	91	25	18	7	116	I	II	V	V
T 9 bis	139	53	3	50	192	I	I	II	IV
T 8	134	29	27	2	163	I	II	II	II
T 4	507	67	67	0	584	III	III	V	V
T 8 bis	134	29	27	2	163	I			
T 4 bis	507	67	67	0	584	III	III	IV	V

Le tableau XXX réunit les différents lots de morues **T** et **M** qui ne diffèrent que par la teneur en ***calcium*** de leur sel. Les plus blancs sont ceux dont le sel était le plus riche en calcium jusqu'à une zone de valeur optimum, au delà de laquelle le jaunissement croît au contraire comme la teneur en Ca^{++} du sel.

L'inconvénient d'une teneur trop faible en Ca++ apparaît dans la série « Minerva » (cf. augmentation de la teinte des lots dans l'ordre **M 6, 4, 1**). Il a été reconnu également à l'échelle industrielle où un sel presque pur donne une morue plus jaune qu'un sel un peu calcique. Par contre, un excès de calcium nuit comme l'indique la série « Tissier » où les conditions défectueuses de salage et d'entreposage ont accentué l'action néfaste : **T 1, 2, 3, 4** dont les sels étaient relativement riches en calcium étaient beaucoup plus jaunes que **T 6 à 13** de teneurs plus modérées (cf. graphique 19).

Ces extrêmes permettent de délimiter approximativement la zone des valeurs appropriées de la teneur en Ca++. Elle sera précisée ultérieuremnt, l'expérience ayant montré qu'elle ne peut être considérée indépendamment de la teneur en Mg++.

TABLEAU XXX. - *Relation entre le jaunissement de la morue* (*) *et la teneur en calcium du sel.*

N° des lots	Ca++ mg	Mg++ mg			Teinte après t semaines			
		total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg	t = 11	t = 17	t = 22	t = 31
M 1	71	52	52	0				
M 4	172	49	39	10	**M 6 < M 4 < M 1**			
M 6	212	49	41	8				
M 4	172	49	39	10				
M 3	317	73	44	29	**M 3 < M 4**			
T 6	91	25	18	7	I	II	II	IV
T 8 bis	134	29	27	2	I			
T 17	209	29	24	5	IV	IV	IV	IV
T 16	225	41	28	13	IV	IV	V	V
T 5	304	42	0	42	II	III	IV	IV
T 2	468	36	2	34	IV	IV	V	V

(*) Le signe < signifie « plus clair que ».

Au premier regard, l'action du ***magnésium*** apparaît moins nettement que celle du calcium (cf. tableau XXXI). A ne considérer que la teneur totale du sel en Mg++, le jaunissement augmente tantôt comme elle (**T 6** et **13**) tantôt à l'inverse (**T 11, 16 & 17**); mais en tenant compte de la forme saline du magnésium, le jaunissement se révèle activé par le chlorure (**M 2** et **6**) et inhibé par le sulfate (**M 5** et **4**).

TABLEAU XXXI. - *Relation entre le jaunissement de la morue* (*) *et les teneurs en sulfate de magnésium et chlorure de magnésium du sel.*

N° des lots	Ca++ mg	Mg++ mg			Teinte après t semaines			
		total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg	t = 11	t = 17	t = 22	t = 31
T 6	91	25	18	7	I	II	II	IV
T 13	94	63	33	30	II	II	IV	IV
T 17	209	29	24	5	IV	IV	IV	IV
T 16	225	41	28	13	IV	IV	V	V
T 11	193	126	89	37	II	IV	V	V
M 4	172	49	40	9				
M 5	173	67	12	55	M 5 < M 4			
M 6	212	49	41	8	M 3 < M 5 < M 6			
M 3	317	73	45	28				
T 3	500	72	0	72	III	III	IV	IV
T 4	507	67	67	0	III	III	V	V
T 2	458	36	2	34	IV	IV	V	V
T 4 bis	507	67	67	0	III	III	IV	V
M 6	212	49	41	8	M 6 < M 2			
M 2	200	98	87	11				

(*) Le signe < signifie « plus clair que ».

Au point de vue blancheur du poisson, la présence d'une certaine quantité de Cl_2Mg dans le sel équivaut à une moins value de ions Ca++, celle de SO_4Mg à une surcharge de Ca++.

Exemple : le sel **M 5** qui contenait surtout du sulfate de magnésium a donné un lt nettement plus clair que **M 6** dont le magnésium équivalent en poids était sous rme de chlorure et qui avait par surcroît plus de calcium que **M 5**. **M 5** a été pres- ue aussi blanc que **M 3** dont le sel plus calcique que **M 6**, avait son magnésium ré- rti entre chlorure et sulfate.

Les couples **T 3 & 4** et **T 2 & 4 bis** ne marquent pas le même avantage au pro- du sulfate de magnésium, mais ils étaient pourvus d'un excès de Ca++ qui a pu asquer les autres réactions.

Ainsi Ca++ et Mg++ concourent à minimiser le jaunissement. Si leur action commune consiste à former une couche antioxydante protectrice (cf. 1re partie, chap. II, p. 165) par constitution d'un sel double, la morue doit rester plus blanche quand Ca++ et Mg++ se trouvent dans un rapport moléculaire déterminé. Le tableau XXXII indique la valeur du rapport moléculaire (*) Ca++/Mg++ correspondant aux lots de morues classées par ordre de jaunissement croissant à l'intérieur des groupes travaillés de même façon.

TABLEAU XXXII. - *Variation du jaunissement de la morue en fonction du rapport Ca++/Mg++ du sel.*

Classement par groupes travaillés de même façon (cf. tableau XVII, page 189)		Teinte 11 semaines après salage (cf. page 190)			
		I	II	III	IV
	N°	T 6 T 8 bis	T 13 T 10 T 5 T 11	T 4 bis	T 17 T 16 T 1
	Ca++/Mg++	2.20 2.81 moy. : 2.51	0.90 0.59 4.33 0.93 moy. : 1.69	4.59	4.38 3.32 7.74 moy. : 5.18
	N°	T 8		T 4 T 3 T 1	
	Ca++/Mg++	2.81		4.59 4.22 16.28 moy. : 8.36	
	N°	T 9 bis T 6 bis			
	Ca++/Mg++	1.59 2.20 moy. : 1.89			
	N°	M 3 M 5 M 6	M 7 M 4 M 2 M 1		
	Ca++/Mg++	2.63 1.57 2.62 moy. : 2.27	0.68 2.19 1.24 0.83 moy. : 1.22		

Il ne met pas en évidence de valeur nettement privilégiée. Cependant quand le rapport Ca++/Mg++ croît au-dessus de 3 environ (série « T ») ou décroît au-dessous de 1,5 environ (T 13, T 11, M 2) le jaunissement s'intensifie assez régulièrement. Il paraît minimum quand $\frac{Ca++}{Mg++}$ est de l'ordre de 2 à 2,5.

La relation entre le jaunissement et la valeur du rapport Ca++/Mg++ n'est pas seulement une autre manière d'exprimer que la morue jaunit quand la teneur en calcium du sel est trop élevée (T 1, T 2) ou trop faible (M 2) car elle se manifeste également dans des cas où les teneurs en calcium et magnésium sont moyennes (T 16 et M 2).

Les observations qui ont pu être faites sur des cargaisons industrielles quand la composition du sel chargé était connue avec exactitude confirment ce qui vient d'être exposé. Le tableau XXXIII rapporte les résultats obtenus par quelques grands chalutiers au cours des campagnes de printemps de trois années successives.

TABLEAU XXXIII. - *Observations sur le jaunissement de la morue dés cargaisons industrielles en fonction de la composition du sel (au départ).*

ateaux (*)	Ca++ mg	Mg++ mg			mM Ca++/Mg++ mM	Observations sur le poisson
		total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg		
$_1$	22	74	18	56	0.18	jaune
$_1$	30	102	77	25	0.18	bien travaillé — uniformément jaunâtre
$_1$	42	81	39	42	0.33	jaune comme A_1
$_2$	299	141	104	37	1.29	blanc {au retour le sel avait la composition C'_2
$_2$	209	63	41	22	2.01	bien blanc
, C_3, etc.	217	65	0	65	2.03	blanc sur tous les bateaux
$_2$	212	42	42	traces	3.06	plutôt jaune
$_2$	304	68	57	11	2.68	cf. C_2

) La lettre désigne un chalutier, l'indice une année.

Le poisson du chalutier B qui est travaillé généralement avec soin a été blanc ec un sel contenant le magnésium à l'état de sulfate dans lequel le rapport est 2,03 f. B 3); il était resté jaune avec un autre sel suffisamment chargé en impuretés sali-s mais dans lequel Ca++/Mg++ = 3,06 le magnésium étant à l'état de chlorure (cf. 2), ou un sel pauvre en impuretés salines, de Ca++/Mg++ trop faible (cf. B 1). Il a été de même à bord du chalutier C.

lfates.

L'ion sulfurique qui est nécessairement lié au calcium ou au magnésium ne peut re une variable indépendante, mais l'action profitable prêtée au sulfate de magné-um ou au calcium (pratiquement toujours à l'état de sulfate) pourrait être attribuée l'ion $SO_4^=$. L'étude des constituants minéraux de la morue salée montre qu'il n'en rien (cf. page 237).

En conclusion en se référant aux exemples industriels cités et aux essais « Mi-rva » traités comme une cargaison normale, plus qu'aux essais « Tissier » plus dis-tables, il semble que le taux des impuretés salines d'un sel reconstitué à sec destiné alage de la morue doive être compris au moment de l'utilisation dans l'intervalle ivant :

calcium 0,150 à 0,350 g pour 100 g
magnésium 0,050 à 0,150 g pour 100 g la majeure partie étant sous forme de sulfate, surtout si les teneurs de Ca++ et Mg++ sont simultanément voisines du minimum.
rapport moléculaire Ca++/Mg++ de 1,5 à 3,0.

Ces valeurs n'ont pu être définies qu'en encadrant d'assez loin les compositions isfaisantes, l'usage dira si elles doivent être mieux ajustées.

L'existence d'un intervalle de concentrations adéquates en Ca++ et Mg++ pourrait être à l'origine des contradictions rencontrées sur l'opportunité d'employer un sel jeune ou vieux, opinions émises dans l'absolu sans se soucier des différences de composition des sels. Suivant que l'auteur avait coutume d'employer un sel naturellement pur ou un sel très magnésien il est logique qu'il ait dû se servir de sel fraîchement récolté ou le laisser vieillir pour que sa composition approche dans tous les cas de celles définies ici.

Constituants mineurs du sel :

Le ***potassium*** est l'un des cations qui existe dans l'eau de mer en quantité notable après le sodium, le magnésium et le calcium et il s'en dépose un peu dans le sel. Son taux était ici de 20 à 40 mg pour 100 g, y compris dans le sel normal T 17; la concentration dans le muscle de morue est beaucoup plus élevée puisqu'elle a été trouvée de 2,47 g pour 100 g de matière organique sèche provenant de la morue fraîche. Dans la morue salée, le potassium rapporté à la même base n'est plus que de 0,2 à 1,4 g pour 100 g c'est-à-dire qu'il a diminué très nettement entraîné sans doute dans l'exsudation massive qui se produit au salage. Son taux peut être considéré comme sensiblement constant à deux exceptions près, et tout à fait indépendant de la couleur du poisson (cf. tableau XXXIV).

TABLEAU XXXIV. - *Teneur en potassium du sel et de la morue salée dans les zones superficielles et profondes en fonction du jaunissement.*

N° DES LOTS	TEINTE 11 SEMAINES APRÈS SALAGE	g POTASSIUM POUR 100 g SEL	g POTASSIUM POUR 100 g MATIÈRE ORGANIQUE SÈCHE DE MORUE SALÉE	
			S	*P*
T 6	I	0,028	1,42	0,25
T 8	I	0,029	1,29	1,07
T 8 bis	I	id.	1,20	1,09
T 9		0,018		
T 10	II	0,026	1,05	1,09
T 17	V	0,037	1,31	0,65

Les ***iodures*** ont été dosés seulement dans le sel. Les résultats portés au tableau XXXV dans l'ordre croissant des teintes présentées par les morues salées avec ces sels suffisent à exclure les iodures des composés actifs sur le jaunissement.

TABLEAU XXXV. - *Teneur en iodure des sels du « Tissier » exprimée en microgramme pour 100 g*

T 6	33	T 13	44	T 1	28
T 8	88	T 5	34	T 3	28
T 7	24	T 14	115	T 17	68
	48	T 11	27	T 16	47
T 10	30	T 4	25	T 2	37

Notons que les taux de potassium et d'iodures trouvés dans les sels des îles urks et de Guérande réputés pour le salage de la morue sont analogues à ceux des ls du Midi.

	g potassium pour 100 g	γ iode pour 100 g
l des îles Turks	0.012	43
l de Guérande	0.066	32

Ces composés sont donc éliminés moins complètement lors du lavage du sel que ur solubilité ne le laisserait supposer.

D'autres éléments indéterminés susceptibles de disparaître au lavage n'ont pas mblé avoir d'action marquée. Les trois sels non lavés du Midi : **T 11, T 16** et **T 17** de mposition assez voisine bien que le taux de magnésium du premier soit environ le ple de celui des autres, n'ont montré aucune supériorité par rapport à **T 5** qui ne en différencie que par un excès de sulfate; le lot témoin est même resté plus blanc ndant une dizaine de semaines que ceux salés dans les mêmes conditions avec **T 11. 16** et **17.**

bstances étrangères additionnées à titre expérimental.

Le ***nitrite*** ajouté au sel à raison de 0,1 pour 100 en vue d'éprouver si le jaussement résultait d'une réaction oxydante a paru inhiber le développement de la colotion dans l'expérience « Tissier ». **T 15** qui était remarquablement plus clair que nsemble de la série au débarquement a gardé sa supériorité jusqu'au voisinage de la ' semaine, puis il est devenu aussi foncé que la moyenne. Notons que le sel **15** qui ait presque pur, avait tout son magnésium sous forme de sulfate.

L'essai renouvelé à bord du « Minerva » avec une teneur de 0,5 pour 100 a nduit à des résultats opposés. Cette teneur 25 fois plus élevée que celle utilisée coumment dans les pays où l'usage du nitrite de sodium est autorisé, avait été choisie r de caractériser plus nettement l'action du nitrite en tenant compte de son entraîment très important par la saumure. Le sel **8** répondait par ailleurs aux normes i viennent d'être exposées. Dès l'abord, la morue a présenté une coloration jaune âtre anormale correspondant sans doute à la formation de nitrosohémoglobine. Elle conservé cette tonalité du rose dans le brun jusqu'à un état d'altération avancé. Sa face est restée constamment humide et l'altération y a progressé plus vite que dans un autre lot.

Il serait aventuré de conclure sans autre expérimentation que le nitrite de sodm empêche ou active le jaunissement de la morue suivant la dose à laquelle il se uve, et plus encore d'en tirer des déductions sur l'origine de ce jaunissement.

Le ***nitrate*** pour sa part semble plutôt intensifier la coloration des lots : **T 14** et is dont le sel en contenait 0,1 pour 100 ont été plus jaunes que **T 13** qui peut leur vir de témoin tant par la préparation que par la composition du sel.

Enfin, ***l'acide nordihydrogaïarétique*** (*) n'a pas eu d'action bien marquée. Les échantillons traités **T 7** et **10** étaient bien parmi les plus clairs à la réception mais ils sont devenus aussi foncés que la moyenne des autres par la suite : **T 10** a été constamment comparable à son témoin **T 14**, et **T 7** était plus foncé que le sien (**T 6**), après 23 semaines. Le sel **T 7** était pauvre en impuretés, mais le sel **10** était bien pourvu en sulfate de magnésium, ce qui a pu contribuer à sa supériorité relative.

En définitive les essais tendant à mettre en évidence une oxydation ne permettent de conclure ni dans un sens, ni dans l'autre.

II. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SEL SUR LA COMPOSITION MINERALE DE LA MORUE SALEE

Qu'elle soit blanche ou jaune, et quel que soit le sel utilisé, la morue salée se compose essentiellement d'eau — 50 à 60 % —, de chlorure de sodium — 16 à 20 % — et de protéines. Ces trois constituants ont donc à priori moins d'intérêt du point de vue du jaunissement que ceux dont l'influence vient d'être à nouveau confirmée. Ils sont cependant à considérer en premier lieu puisque leur rapport conditionne la conservation, devant laquelle la coloration est un problème secondaire.

Les teneurs en ***eau*** et en ***chlorure de sodium*** (**) des divers lots de morue diffèrent plus que ne le laisserait supposer la variation de 94 à 98 % du taux de ClNa dans les sels (cf. graphique 29). Dans la série « Tissier » les trois données semblent indépendantes; dans celle du « Minerva » la teneur en ClNa de la morue tend à croître comme le taux du sel et l'humidité varie en sens inverse. La relation entre les teneurs en eau et en sel étant la base même du salage, mieux vaut les considérer simultanément en les représentant par la concentration de la saumure qui imprègne la matière sèche.

Contrairement à l'attente, la saturation n'est pas toujours atteinte dans la morue salée qui est restée des mois au contact d'un excès de sel : 12 lots sur 22 du « Tissier » et 10 sur 12 du « Minerva » n'étaient pas saturés dans la profondeur des tissus. Lorsque la saturation interne est supérieure à 95 %, celle de la couche superficielle dépasse parfois 100 % en raison des petits cristaux de sel qui restent pris entre les fibres musculaires malgré le brossage; mais lorsque la saturation interne est inférieure à 95 %, la zone superficielle peut être moins saturée que la zone profonde du muscle. La concentration en ClNa est alors insuffisante pour inhiber certaines bactéries qui, tout halophiles qu'elles soient, supportent mal les milieux saturés (cf. tableau VIII).

Cette insuffisance qui manifeste une difficulté de pénétration de ClNa pouvait être en relation avec la concentration en magnésium. Rappelons que le sulfate de magnésium ralentit la vitesse de pénétration de la saumure en augmentant sa viscosité tandis que le chlorure de magnésium qui exerce une pression osmotique moléculaire plus élevée que le chlorure de sodium passe plus vite que lui à l'intérieur des cellules.

(*) Voir (*) p. 215.

(**) Tous les ions chlorhydriques sont ici supposés combinés au sodium, le magnésium existant à raison de 1 molécule au plus pour 100 ions chlorhydriques.

TISSIER MINERVA

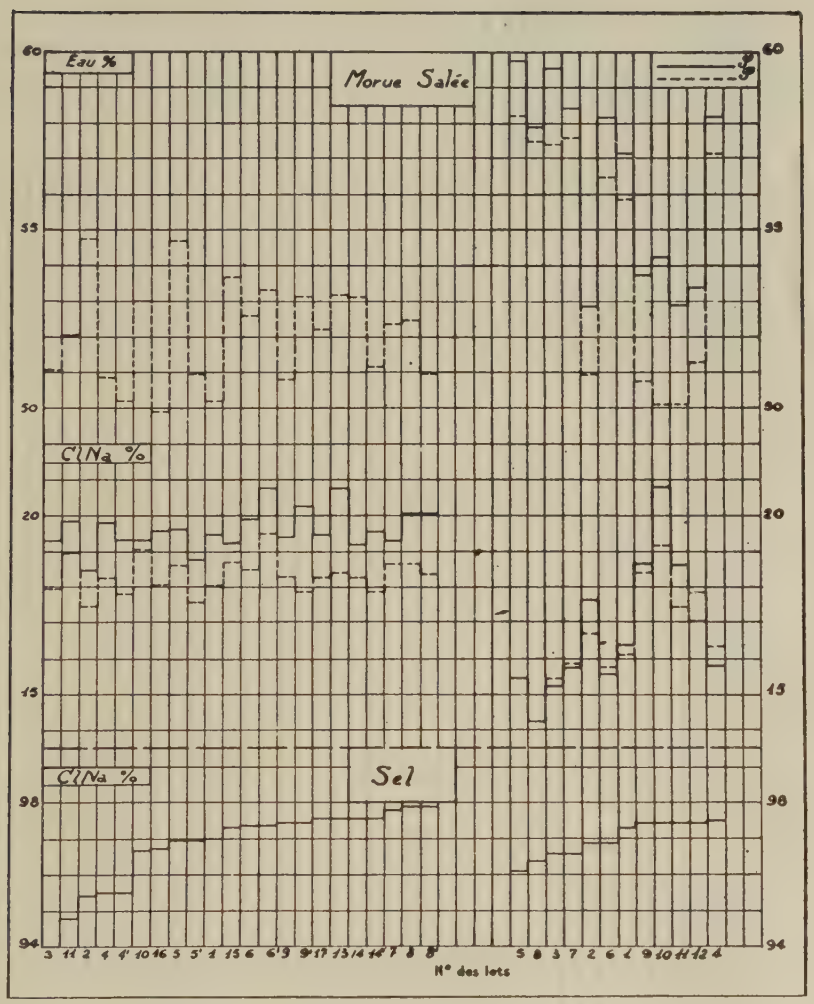


FIG. 29. - *Teneur en chlorure de sodium et en eau de la morue salée, par rapport au taux de ClNa du sel.*

TISSIER MINERVA

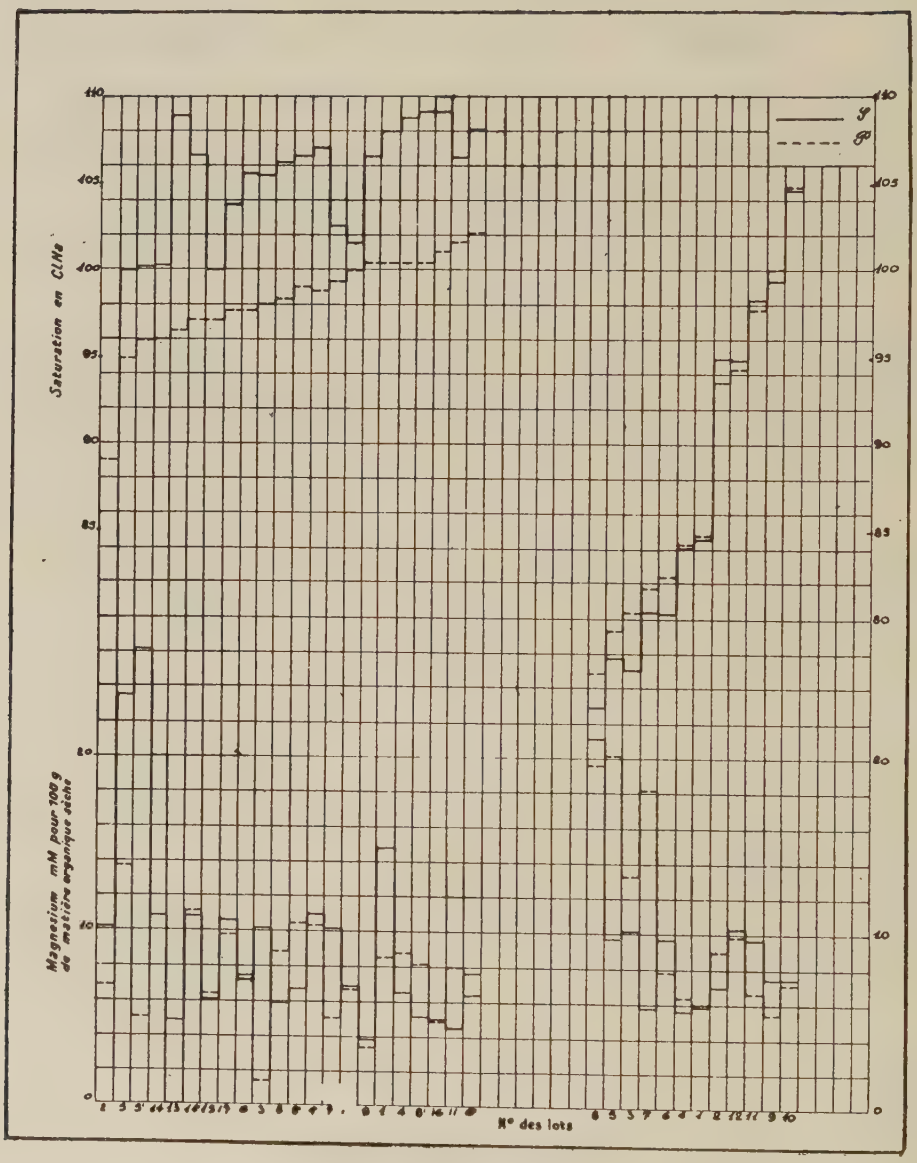


FIG. 30. - *Saturation en ClNa du muscle de morue salée en fonction de sa teneur en magnésium.*

Dans le graphique 30, les deux groupes d'échantillons du « Tissier » et du « Minerva » ont été rangés par ordre de saturation intérieure croissante; la saturation superficielle et les concentrations en magnésium dans les couches superficielles et profondes ont été mises en regard. Abstraction faite des irrégularités de distribution du magnésium à l'intérieur des tissus qui seront discutées ultérieurement, il apparaît que la teneur en ClNa s'éloigne d'autant plus de la saturation que la concentration en Mg^{++} est élevée. Cette tendance déjà manifeste dans l'expérience « Tissier » est plus nette dans celle du « Minerva » où les différences de saturation en ClNa sont plus accusées.

Le retard à la pénétration du sel dans les tissus, dû aux sels de magnésium se répercute donc bien au delà des premières heures du salage. Le défaut de saturation en ClNa qui en résulte explique la fréquence de l'altération du « doux » dans la morue salée avec un sel trop magnésien. Le problème de la fixation des impuretés salines se trouve ainsi posé pour la conservation aussi bien que pour la teinte de la morue.

Les graphiques 31 et 32 représentent les teneurs en ***calcium*** et ***magnésium*** des sels et du muscle de morue en surface et en profondeur. Dans le cas des ***sulfates*** (graphique 33) les nombres portés comme teneur du muscle sont l'expression en ion sulfurique du soufre total. Les valeurs relatives au muscle de morue fraîche, rapportées à la même base sont figurées par une barre horizontale sur chacun des graphiques et inscrites dans le tableau XXXVI. Leurs différences d'une série à l'autre donnent une idée de l'étendue de variations des compositions individuelles.

TABLEAU XXXVI. - *Composition du muscle de morue fraîche pour 100 g matière organique sèche.*

	« TISSIER »	« MINERVA »
Cendres déchlorurées en g	7.10 g	6.48 g
Chlorures en mM de ClNa		16 mM
Soufre en mM	20,4 mM	24.89 »
Phosphore id.	36,4 »	36.2 »
Calcium id.	1.63 »	2.76 »
Magnésium id.	1.96 »	6.63 »

Toutes ces teneurs ont été exprimées en millimolécules (mM) afin de faciliter la comparaison du comportement des différents ions et de mettre en évidence les combinaisons chimiques éventuelles.

De l'examen des graphiques 31, 32 et 33, il ressort que le calcium, le magnésium et l'ion sulfurique ont chacun leur comportement propre : la valeur absolue des concentrations, la répartition dans la profondeur des tissus, le rapport entre les concentrations dans le muscle salé, et dans le muscle frais ou le sel, sont particuliers à chacun d'eux.

TISSIER MINERVA

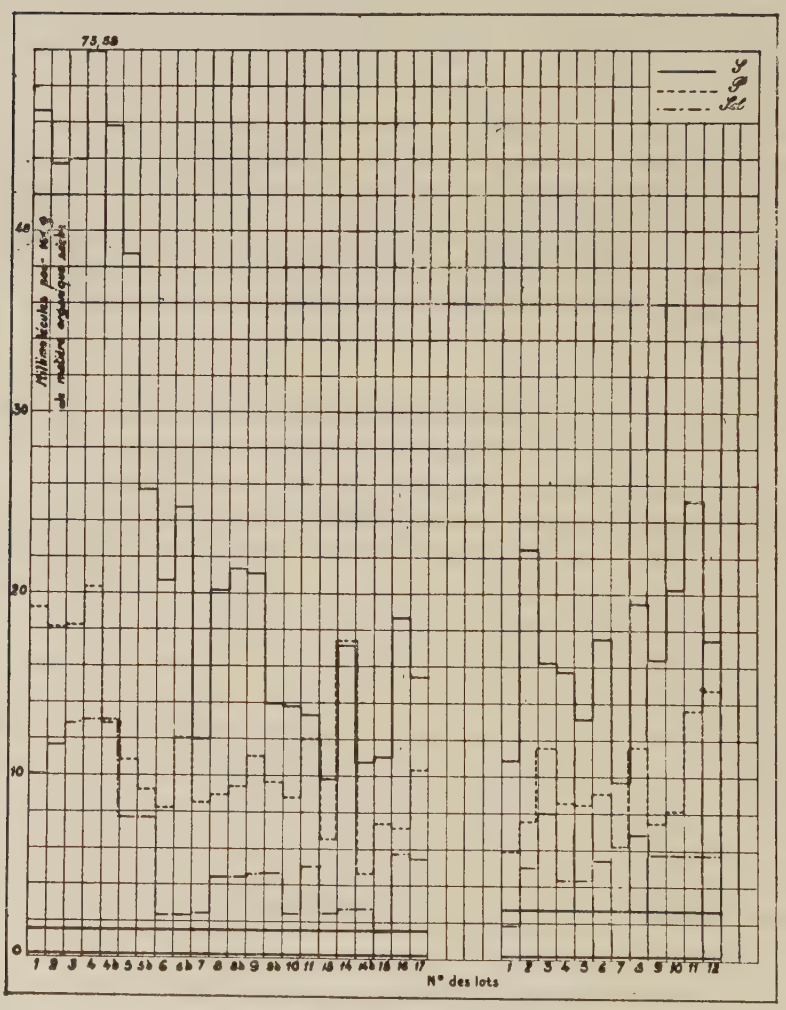


Fig. 31. - *Répartition du calcium dans la morue salée en fonction de la teneur en calcium du sel.*

TISSIER MINERVA

FIG. 32. - *Répartition du magnésium dans la morue salée en fonction de la teneur en magnésium du sel.*

La teneur en ***calcium*** de la morue salée est de 2 à 45 fois supérieure à celle e la morue fraîche. Elle est régulièrement plus élevée à la surface qu'en profondeur. Elle dépend de la richesse en calcium du sel. Dans la série « Tissier » où la disper-ion de la teneur en Ca++ des sels est grande, l'écart des concentrations calciques uperficielles et profondes est d'autant plus accentuée que le sel contient plus de cal-ium : un excès de calcium vient s'accumuler à la surface tandis que la concentra-ion interne s'établit à peu près en fonction de la teneur du sel.

Il en est de même dans la série « Minerva » tant que les poissons ont été tra-aillés de façon identique : de **M 1** à **M 8** la concentration interne en calcium suit égulièrement celle du sel; par contre **M 9** à **M 12** qui ont été travaillés différemment vec un même sel ont des teneurs en calcium très différentes.

La répartition du ***magnésium*** est moins régulière que celle du calcium. Les concentrations sont toujours beaucoup plus élevées dans la morue salée que dans la morue fraîche, ce qui est conforme à la grande solubilité des sels de Mg^{++} dans la saumure, mais elles sont plus fortes tantôt dans la zone superficielle, tantôt dans la zone profonde.

Le classement des échantillons d'après la différence des concentrations dans ces deux zones (cf. tableau XXXVII) fait ressortir que la fixation du magnésium ne dépend pas tellement de sa teneur totale dans le sel mais plutôt de l'anion auquel il est combiné et du calcium retenu d'autre part.

Quand le sel contient plus de chlorure que de sulfate de magnésium, la teneur interne est généralement assez forte, voire supérieure à la teneur externe (**T 1, 2, 17, 6 bis** et **6, 16, 4 bis** et **4, 8** et **8 bis, 11, M 11, 6, 12, 10, 4, 3** et **7**). Quand le sulfate l'emporte sur le chlorure, le magnésium est soit fixé superficiellement (**T 5, 3** et **7**) soit réparti presque uniformément dans l'épaisseur du muscle (**T 10, 9, 15** et **14** et **M 1**). Cette dernière disposition a lieu avec des sels contenant peu de calcium tandis que ceux qui en sont mieux pourvus laissent à la fois dans la zone superficielle de la morue un excès de calcium et de magnésium même s'ils sont relativement pauvres en Mg^{++} (**T 1, T 2, M 11**).

La fixation concomitante de Ca^{++} et Mg^{++} est mise en évidence à partir du tableau XXXVII en séparant les échantillons « Tissier » et « Minerva » en deux groupes suivant que la différence des teneurs en magnésium est à l'avantage de la couche externe ($S - P$) $> + 0{,}5$) ou interne ($S - P$) $< + 0{,}5$. Le calcul des teneurs moyennes en Ca^{++} et Mg^{++} des sels et des morues dans ces quatre groupes montre que le magnésium reste en surface quand le sel est riche en calcium et va en profondeur quand il est pauvre. Si le sel contient peu de Ca^{++} et beaucoup de Mg^{++} la concentration interne du muscle en Mg^{++} est élevée, même si le magnésium est principalement sous forme de sulfate (cf. tableau XXXVII bis).

TABLEAU XXXVII BIS. - *Moyenne des teneurs en Ca^{++} et Mg^{++} de la morue et du sel en fonction de la différence des teneurs en Mg^{++} des couches superficielles et profondes de la morue.*

D'APRÈS DÉFINITION DU TABLEAU XXXVII		SEL	MORUE SALÉE				SEL
			mM Ca++ % mat. org. sec.		mM Mg++ % mat. org. sec.		
N° des lots	(S - P) mM Mg^{++}	mM Ca++ pour 100 g	S	P	S	P	mM Mg++ pour 100 g
T 5 bis à T 6 bis	$> + 0.5$	7.38	31.33	13.28	14.11	7.00	1.51
T 6 à T 11 (sauf T 4)	$\leqslant + 0.5$	3.98	12.94	11.88	6.98	8.72	2.21
M 11 à M 8	$> + 0.5$	5.90	19.64	10.40	11.99	9.84	2.13
M 12 à M 7	$\leqslant + 0.5$	4.72	15.69	8.85	7.64	11.24	2.57

En résumé, l'ion magnésium pénètre dans la morue s'il est abondant, s'il est à l'état de chlorure ou si le sel est pauvre en calcium; il reste dans la zone superficielle lorsqu'il est à l'état de sulfate et que le calcium y est abondant.

La teneur en soufre total exprimée en ***ion sulfurique*** est presque toujours supérieure à celle du muscle avant salage (graphique 33). Sans être en relation directe

Teneurs exprimées en millimolécules.

Sel	Morue salée							Sel		
Ca++ (mM pour 100 g sel frais)	Ca++ (mM pour 100 g mat. org. sec.)			N° des lots	Mg++ (mM pour 100 g mat. org. sec.)			Mg++ (mM pour 100 g sel frais)		
	S	*P*	*S* - *P*		*S*	*P*	*S* - *P*	total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg
7.49	25.63	9.16	+ 16.47	T 5 bis	26.02	4.94	+ 21.08	1.73	0	1.73
7.49	38.64	10.79	+ 27.85	T 5	23.62	13.74	+ 9.78	1.73	0	1.73
10.05	46.63	19.17	+ 27.46	T 1	14.81	8.44	+ 6.37	0.62	0.36	0.26
12.48	43.95	18.22	+ 25.73	T 3	10.17	1.40	+ 9.77	2.96	0	2.96
11.43	43.71	18.07	+ 25 64	T 2	10.10	6.70	+ 3.40	1.48	0.73	0.30
2.27	11.98	8.53	+ 3.45	T 7	10.10	5.03	+ 5.07	1.36	0.37	0.99
5.21	15.44	10.26	+ 5.18	T 17	10.64	9.62	+ 1.02	1.19	0.98	0.21
2.27	24.64	12.03	+ 12.61	T 6 bis	7.55	6.35	+ 1.20	1.03	0.73	0.30
2.27	20.64	8.17	+ 12.47	T 6	7.35	7.18	+ 0.17	1.03	0.73	0.30
5.61	18.62	7.12	+ 11.50	T 16	5.09	4.80	+ 0.29	1.69	1.16	0.53
2.32	13.83	8.75	+ 5.08	T 10	6.92	6.60	+ 0.32	3.91	0	3.91
12.65	45.81	12.83	+ 32.98	T 4 bis	10.89	10.24	+ 0.65	2.76	2.76	0
12.65	73.58	20.31	+ 53.27	T 4	6.47	8.75	— 2.28	2.76	2.76	0
3.46	13.92	9.56	+ 4.36	T 9 bis	6.67	10.40	— 3.73	2.18	0.10	2.08
3.46	21.01	11.05	+ 9.96	T 9	3.78	3.34	+ 0.44	2.18	0.10	2.08
1.39	10.98	7.36	+ 3.62	T 15	6.03	6.30	— 0.27	2.01	0	2.01

2.57	10.70	4.62	+ 6.08	**T 14 bis**	10.75	11.06	— 0.31	1.60	0.55	1.05
2.57	17.09	17.36	— 0.27	**T 14**	10.79	19.87	— 9.08	1.60	0.55	1.05
3.34	20.08	8.96	+ 11.12	**T 8**	5.89	8.78	— 3.09	1.19	1.11	0.08
3.34	21.26	9.37	+ 11.89	**T 8 bis**	5.14	8.07	— 2.93	1.19	1.11	0.08
4.81	13.29	12.01	+ 1.28	**T 11**	4.51	7.98	— 3.47	5.18	3.66	1.52
5.70	25.14	13.60	+ 11.54	**M 11**	9.72	6.77	+ 2.95	1.32	1.32	0
5.39	17.55	8.99	+ 8.56	**M 6**	9.72	7.78	+ 1.94	2.02	1.69	0.33
5.70	16.39	7.42	+ 8.97	**M 9**	7.39	5.46	+ 1.93	1.33	1.32	0
6.82	19.49	11.61	+ 7.88	**M 8**	21.13	19.35	+ 1.78	3.87	1.54	2.33
5.70	17.41	14.74	+ 3.67	**M 12**	10.26	9.80	+ 0.46	1.33	1.32	0
5.70	20.16	8.11	+ 12.05	**M 10**	7.37	7.08	+ 0.29	1.33	1.32	0
1.80	10.85	5.85	+ 5.00	**M 1**	5.78	5.99	— 0.21	2.14	0	2.14
4.35	15.72	8.52	+ 7.20	**M 4**	5.52	6.28	— 0.76	2.02	1.63	0.39
5.07	22.36	7.46	+ 14.90	**M 2**	6.95	8.95	— 2.00	4.04	3.58	0.46
8.06	16.25	11.55	+ 4.70	**M 3**	10.04	13.30	— 3.26	3.01	1.83	1.18
4.43	13.13	8.41	+ 4.72	**M 5**	9.69	20.34	— 10.65	2.76	0.47	2.29
2.70	9.68	6.20	+ 3.48	**M 7**	5.54	18.18	— 12.64	3.91	2.68	1.23

avec la teneur en sulfate du sel, elle est généralement plus forte quand le sel contient plus de sulfates (T 1, 2, 3, 4 et 5) qu'il soit de calcium ou de magnésium; elle est alors plus élevée à la surface que dans la zone profonde.

TISSIER MINERVA

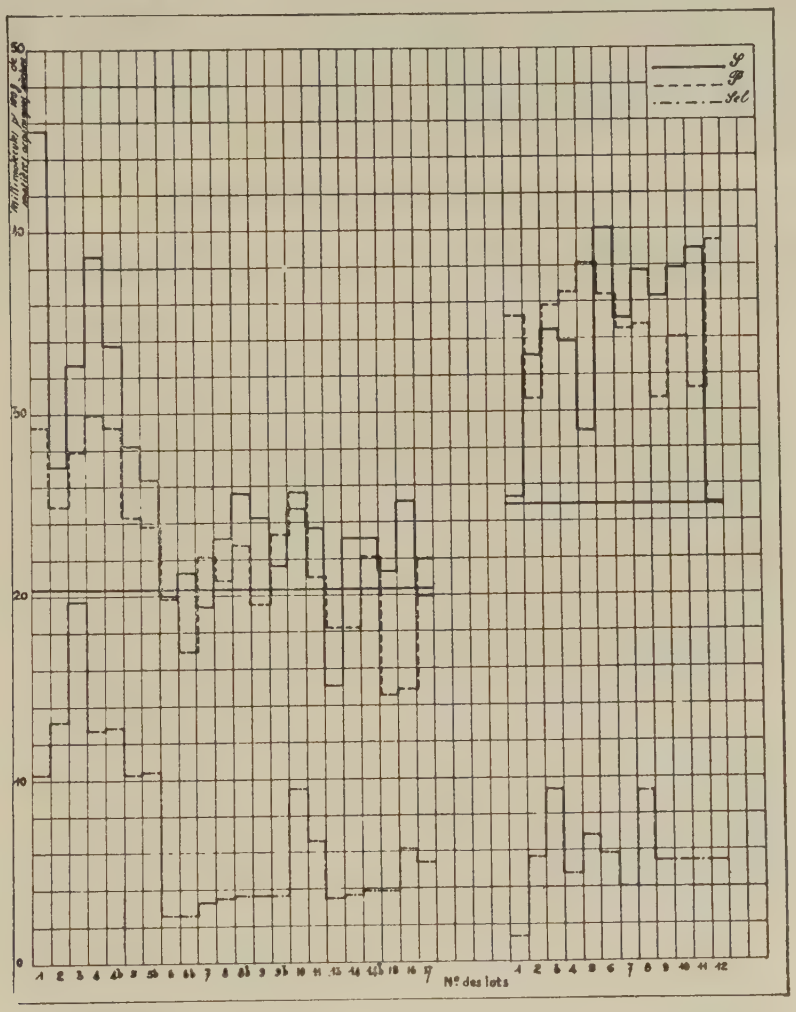


Fig. 33. - *Répartition du soufre total dans la morue salée en fonction de la teneur du sel en sulfate.*

Si l'apport de sulfates du sel est faible, la distribution du soufre ne répond plus aucune règle apparente. Ses variations peuvent aussi bien être le reffet de celles du soufre organique d'un individu à l'autre qui d'après les teneurs en cystine, cystéine et méthionine indiquées par les différents auteurs (cf. tableau XI) peuvent s'étendre de 7 à 29 mM pour 100 g de protéine.

Ce soufre des acides aminés demeure vraisemblablement engagé dans les chaînes protéiques après salage. S'il est déduit de la teneur totale, le soufre restant devrait, semble-t-il, être en quantité moléculaire équivalente au calcium spécialement dans la zone superficielle, en raison de l'insolubilité de SO_4Ca inclus dans le sel. En réalité il y a toujours plus de Ca^{++} que $SO^{=}_{4}$ n'en peut neutraliser. Les sels secon-

daires apportés par le sel ne restent donc pas en l'état et la question se pose de savoir comment les ions Ca^{++} et Mg^{++} sont déplacés de leurs sels et fixés dans les tissus.

Les fonctions acides libres des acides gras libres ou des diacides aminés semblent faibles pour capter Ca^{++} et Mg^{++} à partir de leurs sulfates et chlorure, mais le muscle de poisson comme celui des animaux supérieurs terrestres renferme des composés phosphorylés instables, dérivés intermédiaires du métabolisme anaérobie des sucres : acides adénylique ou guanidylique phosphorique, créatine-phosphorique, etc... [Tarr (154)] dont les radicaux phosphoriques labiles sont libérés presque aussitôt après la mort et peuvent précipiter les cations alcalino-terreux. La présence d'ions phosphoriques ayant neutralisé le calcium qui n'est pas lié à $SO_4^{=}$ doit donc être recherchée.

Distribution du phosphore total dans la chair de morue salée.

Le dosage du ***phosphore total*** révèle une concentration toujours plus élevée en surface qu'en profondeur (graphique 34). Superficiellement, la teneur peut dépasser

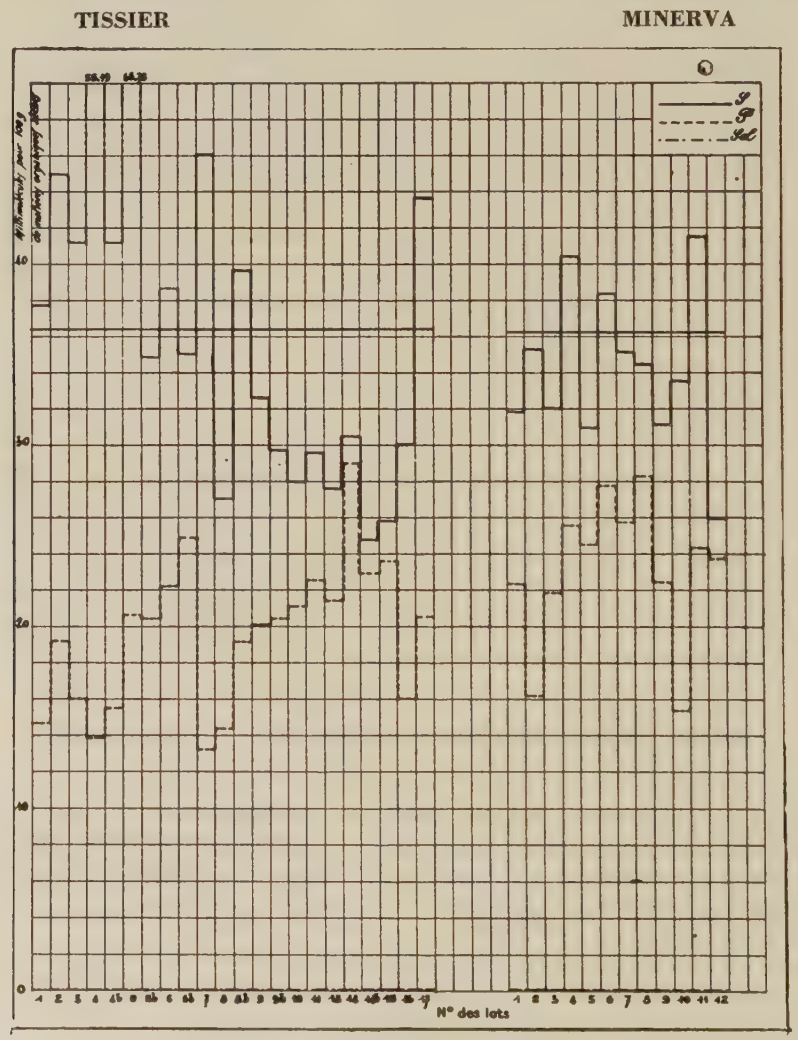


Fig. 34. - *Répartition du phosphore total dans la morue salée.*

largement celle de la morue, mais à l'intérieur elle lui est inférieure de 20 à 65 %. L'apport dû au sel se réduisant à des traces de phosphates (vérifié sur huit échantillons) l'excès superficiel ne peut provenir que d'une mobilisation des dérivés phosphoriques de l'intérieur vers l'extérieur du muscle.

La similitude de répartition du phosphore et du calcium dans l'épaisseur du muscle est frappante comme le montre le graphique 35 dans lequel les différences de concentrations en P entre les zones superficielles et profondes suivent à quelques exceptions près la progression de celles du calcium. Les anomalies peuvent être dues à quelque arête passée inaperçue dans l'une des prises d'essais malgré le soin apporté à les éliminer. Une telle relation entre les concentrations laisse supposer avec une forte probabilité l'existence d'une combinaison chimique de P et Ca. Elle peut revêtir plusieurs formes.

TISSIER MINERVA

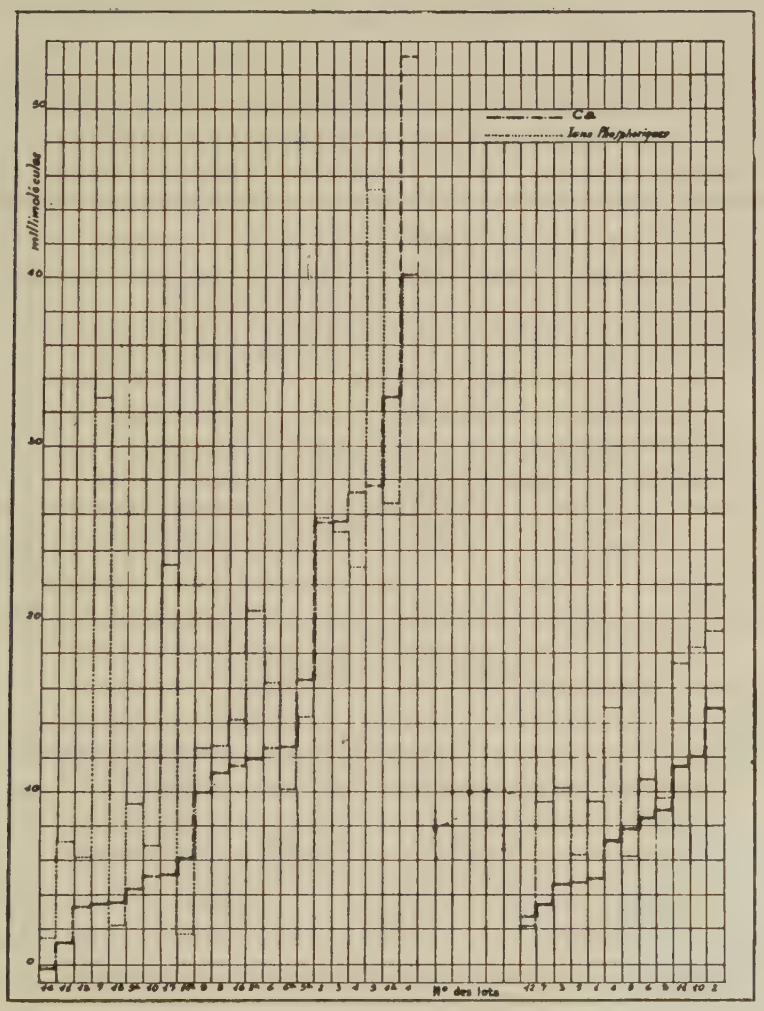


Fig. 35. - *Relation entre la répartition du calcium et du phosphore dans l'épaisseur du muscle salé.*

D'après les connaissances acquises sur les transformations biochimiques du muscle *post-mortem,* les réactions peuvent être les suivantes :

— les acides adényliques mono-, di- et triphosphoriques ou l'acide créatine-phosphorique qui sont les agents normaux de phosphorylation des métabolites dans le muscle ont une tendance accrue après la mort à céder leurs radicaux phosphoriques. Au moment du salage, ceux-ci se trouvent en présence d'ions Cl^-, $SO_4^=$, Na^+, Mg^{++}, Ca^{++} plus ou moins associés selon la constante d'équilibre des composés susceptibles d'exister.

Le pH du muscle de morue étant alors voisin de 6,5 [Dyer & coll. (48)] les sels les plus insolubles des combinaisons possibles sont le phosphate dicalcique PO_4HCa et le sulfate de calcium SO_4Ca dont les pK respectifs sont 6 et 4,2. La faible différence des pK laisse présumer une précipitation lente; d'autre part la faible solubilité de SO_4Ca dans la saumure réduit les apports de Ca^{++} ce qui peut expliquer à la fois la fixation du calcium dans la zone superficielle et la perte d'une partie des radicaux phosphoriques entraînés par les eaux exsudées au début du salage.

Ils sont retrouvés dans le sel de coussin à l'état de phosphates de calcium ou de magnésium comme le montre l'analyse ci-dessous :

Tableau XXXVIII. - *Composition d'un sel de coussin exprimée soit en g, soit en mM pour* 100 *g.*

	g	mM	
Eau	4.51		
Insoluble	0.151		après calcination 0.026
Anions Cl^-	57.47		
$SO_4^=$	0.055	0.57	
$CO_3^=$	0.098	1.22	
$PO_4^{\equiv}$	0.0354	1.14	dont 0.010 g insoluble eau, sol. ClH 5 %
Cations Ca^{++}	0.108	2.70	dont 0.047 g insoluble eau, sol. ClH 5 %
Mg^{++}	0.017	0.69	
NH_4^+	0.039	0.22	dont 0.003 g déplaçable de la solution par MgO
$(CH_3)_3N$	traces		et 0.0009 g isolé de l'insoluble lavé

Combinaison proposée (*)

			mM	mg
Chlorure de sodium	94.74 g	Phosphate ammoniaco-magnésien.	0.33	54
Eau	4.51	Carbonate de magnésium	0.47	40
Insoluble	0.15	Carbonate de calcium	0.75	75
		Sulfate de calcium	0.57	72
Total	99.40	Phosphate tricalcique	0.46	142
		Total		383

(*) Si discutable que soit la combinaison des ions proposée la présence des phosphates ammoniacomagnésien et tricalcique est établie par le fait que :

1° l'insoluble lavé contient de l'ammoniaque;

2° une partie du phosphore et du calcium est insoluble dans l'eau mais dissoute dans ClH dilué.

Par la suite les tissus s'alcalinisent sous l'effet de l'enzymolyse ou de l'altération bactérienne qui est seulement inhibée et non annihilée par ClNa [Hess (74)]. Le phosphate se transformerait alors rapidement en phosphate tricalcique (pK = 25) aux dépens du calcium encore disponible dans l'excès de sel resté au contact du poisson.

La transformation partielle du phosphore de l'état organique à l'état minéral a été recherchée en fractionnant les composés phosphoriques subsistant dans le muscle salé, au moyen de l'acide trichloracétique froid à 10 % : le phosphore inorganique, créatinique, adénylique et les hexosephosphates passent en solution laissant dans la masse solide les acides nucléiques, les phospholipides et les phosphoprotéines. Le phosphore est dosé par colorimétrie dans le résidu d'extraction, par molybdomanganimétrie dans l'extrait trichloracétique et dans le précipité de phosphate tricalcique au moyen duquel le phosphore inorganique est isolé des autres formes extractibles du phosphore.

Les résultats montrent que la répartition du phosphore n'est pas homogène dans la couche superficielle. Si les 200 ou 400 mg de phosphore total pour 100 g de chair humide sont déterminés à partir de 1 ou 2 g de chair à ± 2 % près, le phosphore extractible et le phosphore minéral sont dosés avec des écarts atteignant respectivement 19 et 23 % d'une prise d'essai à l'autre.

Les résultats moyens des fractionnements et des dosages répétés sur quelques échantillons « Minerva » (région superficielle et région profonde) choisis comme type, montrent que le phosphore du muscle est en grande partie passé à l'état minéral : le résidu d'extraction ne contient que quelques mg de phosphore (*) représentant environ 1 % du phosphore total; 85 à 95 pour 100 au moins du phosphore extrait est inorganique.

L'existence du phosphate de calcium dans les tissus de morue salée a été prouvée de deux manières. Lorsque la morue salée est séchée après un dessalage sommaire, de petits granules blancs apparaissent à sa surface jaunie par le salage. Ils sont incrustés entre les fibres musculaires, résistant même à un brossage énergique et sont insolubles dans l'eau. Leur analyse dans trois occasions a donné les résultats indiqués dans le tableau XXXIX.

Le sulfate de calcium qui a visiblement servi de support à la cristallisation dans certains cas tels que le III d'après la forme générale en fer de lance des cristaux, est plus ou moins abondant. Les phosphates de calcium représentent néanmoins 0 à 50 % de la masse. A côté d'eux figurent le phosphate ammoniaco-magnésien comme il était à prévoir dans un milieu générateur d'ammoniaque pourvu de radicaux phosphoriques et d'ions Mg^{++}.

Des phosphates aussi facilement cristallisables devaient à notre avis être décelables au microscope *in situ* dans des coupes de tissu convenablement préparées. Le seul procédé respectant sûrement le tissu et les composés minéraux à rechercher était le découpage au microtome à congélation. Ceci nécessitait un dessalage dans l'eau ammoniacale afin d'éliminer le chlorure de sodium gênant pour la congélation, sans dissoudre les phosphates relativement solubles dans l'eau distillée.

Des fragments de morue furent coupés perpendiculairement à la surface du muscle salé et immergés dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 5 %, courante pendant 48 h. La dissolution partielle des phosphates n'est pas complètement évitée comme l'a montré le test positif du phosphomolybdate dans la solution stagnant au fond du cristallisoir. Un fragment du myotome supérieur assez mince pour être congelé facilement fut prélevé selon le sens primitif dans le fragment gonflé par la réhydratation.

Il fut découpé en lamelles de 10 à 20 μ d'épaisseur qui furent déposées sur des lames de verre. Les coupes fixées à l'alcool absolu et au collodion à 2 % furent déshydratées par passage dans des alcools de titre progressivement croissant entre 80° et 100°, puis traitées par le benzène et enfin le salicylate de méthyle. A la suite de ce

TABLEAU XXXIX. - *Composition des cristaux blancs recueillis sur la morue séchée après un léger dessalage.*

Composition en ions pour 100 g perte au feu déduite.

	I		II		III	
	g	mM	g	mM	g	mM
Calcium	27.02	674.1	31.16	777.6	27.56	687.6
Magnésium	1.28	52.6	0.07	2.8	0.11	4.4
Ammonium	présence		0.11	8.1	non dosé	
Ion sulfurique (SO_4=)	23.5	244.6	44.10	459.1	43.82	456.2
Ion phosphorique (PO_4≡)	33.5	352.6	22.80	240.1	21.68	228.2
Ion chlorhydrique (Cl—)	7.38	208.7	0.30	8.4	4.99	14.1

Composition en éléments combinés pour 100 g perte au feu déduite.

Chlorure de sodium	12.2	208.7	0.49	8.4	8.23	14.1
Phosphate ammoniaco magnésien	7.22	52.6	0.39	2.8	0.61	4.44
Phosphate tricalcique	40.17	129.5	25.75	83.0	2.36	7.6
Phosphate dicalcique	5.57	41.0	9.72	71.9	28.39	208.6
Sulfate de calcium	33.30	244.6	62.29	457.5	62.11	456.2
Sulfate d'ammonium			0.21	1.6		
	98.46		98.85		101.70 (*)	

(*) L'excès peut être dû à la part des chlorures volatilisés dans la calcination qui se trouve comptée dans la perte au feu et dans le dosage direct.

traitement les matières minérales sont visibles au travers de la masse musculaire devenue translucide (*).

A l'examen microscopique, les coupes sont apparues criblées de petits cristaux qui forment une couche parfois continue ayant de l'ordre de 0,05 à 1,50 mm de profondeur le long de la surface qui a reçu le sel (fig. 36); leur dispersion augmente en s'éloignant; ils sont presque inexistants dans la région opposée du myotome. Ils se présentent tantôt sous la forme de petits carrés ou de bâtonnets plus réfringents que la préparation et ayant de 0,2 à 3 μ de côté, tantôt comme des masses au contour curviligne noir très accusé ayant de 30 à 100 μ de diamètre (**). Quelques gros cristaux isolés, en forme de goutte tombante se rencontrent par place; leur plus grande dimension qui est le plus souvent double ou quadruple de la plus petite est de l'ordre de 100 à 500 μ. Ces observations commencées sur des échantillons « Tissier » ont été vérifiées et complétées sur ceux du « Minerva ».

(*) Nous remercions vivement J. MORICE, Chef de laboratoire à l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes qui nous a communiqué cette méthode.

(**) Pour la commodité de la rédaction, ils seront dénommés respectivement « blancs » et « noirs » dans ce qui suit.

N° des échantillons	Examen microscopique du 1er myotome (épaisseur totale prospectée # 0,5 cm)	Examen macroscopique de la coupe réhydratée (épaisseur totale prospectée # 2 à 3 cm)	Composition du sel mg pour 100 g			
			Ca++	Mg++		
				mg		
			mg	total	de Cl_2Mg	de SO_4Mg
M 3	Supra, Infra, Sub infra : très forte densité de cristaux des 2 espèces décroissant légèrement en s'éloignant de la surface couche atteignant 1,4 mm par place.	Zone superficielle : blanchâtre sur 1 mm épaisseur environ. Zone médiane et sous cutanee : petits amas très rares.	317	73	45	28
M 5	Supra : très forte densité de cristaux des 2 espèces sur une épaisseur atteignant 0,5 mm; « noirs » prédominants. Infra : traînées de « noirs ». Sub infra : vide.	Zone superficielle : amas assez nombreux. Zone médiane : presque vide. Zone sous cutanée : amas à proximité de la peau moins nombreux qu'en surface.	173	67	12	55
M 12	Supra : nombreux cristaux « noirs » très également répartis. Infra, Sub infra : très gros cristaux dont certains rappellent les « fers de lance ».	Zone superficielle : petits points blancs assez nombreux. Zone médiane : vide. Zone sous cutanée : petits points blancs assez nombreux.	225	32	32	0
M 9		Zone superficielle : amas de petits points blancs peu nombreux.	225	32	32	0
M 6	Supra : rares cristaux des 2 espèces alternées. très irrégulièrement dispersées dans une zone très mince, 0,1 mm en moyenne tendance à prédominance des « noirs ». Infra : traînées interfibrillaires de « noirs ».	Zone superficielle : points blancs peu nombreux. Zone médiane : très rares points alignés à l'interface des myotomes.	212	49	41	8

	Sub infra : vide :					
M 7	Supra : prédominance de cristaux « noirs » rarement groupés en amas, couche 0,1 à 0,2 mm épaisseur. Infra : traînées interfibrillaires de « noirs ». Sub infra : vide.	Zone superficielle : rares points blancs. Zone médiane : très gros amas aux interfaces des myotomes.	106	95	55	30
M 1	Supra : très rares cristaux « blancs » dispersés sur 0,05 mm d'épaisseur, pas d'amas. Infra / Sub infra : vide	Zone superficielle : petits points serrés. Zone médiane : nombreux amas dispersés de gros points. Zone sous cutanée : amas moins nombreux.	71	52	52	0
M 2	Supra : très rares petits amas peu nets, assez régulièrement dispersés sur une épaisseur de 0,1 mm. Infra / Sub infra : traînées interfibrillaires de « noirs » atteignant 0,4 mm de long.	Zone superficielle : petits points plus nombreux que dans M 1. Zone médiane : presque vide. Zone sous cutanée : aspect semblable à la zone superficielle inversée.	200	98	87	11
M 4	Supra : rares amas de cristaux assez nombreux « blancs » prédominants. Infra : très rares cristaux, « noirs » prédominants.	Zone superficielle : quelques amas. Zone médiane : quelques points alignés à l'interface des myotomes. Zone sous cutanée : rares amas.	172	49	40	9
M 8	Supra : assez nombreux cristaux « blancs » prédominants. Infra : quelques gros cristaux interfibrillaires, nombreux « noirs ». Sub infra : vide.	Zone superficielle : rares points blancs. Zone médiane / Zone sous cutanée : vide	268	94	37	57

D'autre part, les amas cristallins se sont révélés repérables directement dans la oupe réhydratée où ils forment des masses opaques blanchâtres par réflexion, qui ermettent d'observer leur répartition dans toute l'épaisseur du muscle. Même en supposant que le lavage ammoniacal ait favorisé leur développement, les cristaux préxistants ont vraisemblablement servi d'amorce. Ils se concentrent principalement dans a zone superficielle, dans la région immédiatement sous la peau et à l'interface des yotomes, toutes régions qui se trouvent les premières au contact du sel. La zone sous utanée reproduit en sens inverse et avec une densité cristalline un peu plus faible a disposition de la zone superficielle, ce qui laisse supposer que le sel pénètre presue aussi vite par les deux faces du poisson.

L'occurrence des divers types de cristaux et leur distribution a été recherchée n fonction de la qualité du sel utilisé et du jaunissement survenu. Le tableau XL éunit les échantillons dans l'ordre des jaunissements croissants de haut en bas.

Dans les moins colorés, des cristaux « blancs » ou « noirs », petits et innombrables sont accumulés en surface au point de donner l'impression d'une couche connue à l'examen microscopique. La zone médiane est pratiquement vide. Dans les chantillons plus colorés, les amas superficiels sont dispersés en groupes plus rares t souvent formés principalement de cristaux « noirs ». La zone médiane compte des mas plus ou moins nombreux de gros cristaux spécialement aux interfaces des myomes certains ont des formes assez proches du fer de lance caractéristique de O_4Ca (fig. 37).

Les cristaux dits « blancs » se rencontrent presque exclusivement dans la zone perficielle. Ils sont abondants quand le sel est riche en calcium (**M 3 à 8**), rares uand il est pauvre (**M 1**) fig. 38 & 39. Les cristaux dits « noirs » sont nombreux en rface quand le sel est bien pourvu en SO_4Mg (**M 5**). Ils sont plus fréquents dans intérieur du tissu où ils forment souvent des amas et des traînées lorsque le sel connait relativement beaucoup de Cl_2Mg (**M 6, 7, 2, 4**). Les traînées sont des plus marquées dans **M 5, 7** et **8** où ont été trouvées des concentrations internes de magnésium evées.

En admettant que les cristaux « blancs » soient du phosphate de calcium, les noirs » du phosphate ammoniacomagnésien, leur répartition correspond à celle trouée en discutant du jaunissement en fonction de la composition du sel. Les uns et les tres disparaissent des coupes après un séjour d'une heure dans l'acide chlorhydrique à 1 % dans l'alcool (fig. 40 & 41).

L'irrégularité de la distribution des amas de phosphates et la variété de leur mposition, expliquent les difficultés rencontrées dans le fractionnement des divers mposés phosphoriques par dissolution dans l'acide trichloracétique.

Etant donné le rôle de la lyse *post mortem* dans la formation des phosphates, ur dépôt dépend de sa durée, de sa rapidité, des possibilités de diffusion dans le tissu, est-à-dire de la rapidité du travail et de la température ambiante.

L'ajournement de l'étêtage ne semble pas modifier systématiquement la distribution des phosphates : exemple : les lots **T 4** et **T 8** étêtés après 4 h. contiennent n plus, l'autre moins de P superficiel que leurs homologues **T 4 bis** et **T 8 bis** étêtés ssitôt après capture; cette divergence peut d'ailleurs tenir à ce que **T 4** et **8** pêchés aux ns peuvent être formés d'animaux très inégalement fatigués. L'allongement du délai tre l'étêtage et le tranchage tend nettement au contraire à réduire la teneur en phosates superficiels : cf. **T 5** et **5 bis**; **T 6** et **6 bis**; **T 9** et **9 bis**. Dans la série Minerva **M 9** éparé pendant une pêche très pauvre a une teneur en phosphates basse surtout à la rface.

Dans tous ces cas, le temps d'attente avant le tranchage a permis la diffusion l'exsudation des radicaux phosphoriques, lysés cependant en plus grand nombre e normalement. A l'opposé **M 11** qui représente une pêche très riche, donc salée tôt rès la mort a gardé une forte concentration en phosphore dont la majeure partie

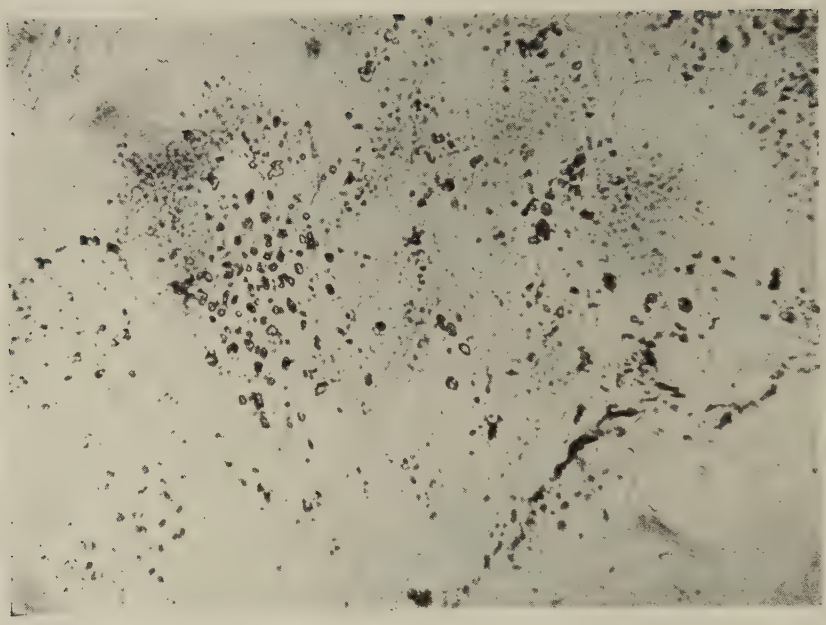


Photo Angot.

FIG. 36. — *Coupe transversale de morue salée, zone superficielle.* (*Grossissement* 245.)

Photo Angot.

FIG. 37. - *Coupe transversale de morue salée : cristaux de sulfate de calcium.* (*Grossissement* 140.)

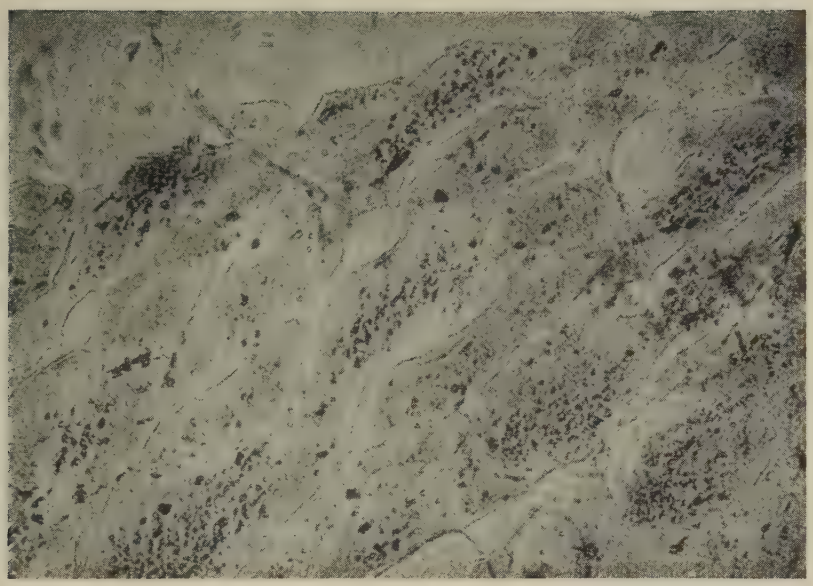


Photo Angot.

Fig. 38. - *Coupe transversale de morue salée avec un sel riche en calcium.* (*Grossissement* 140.)

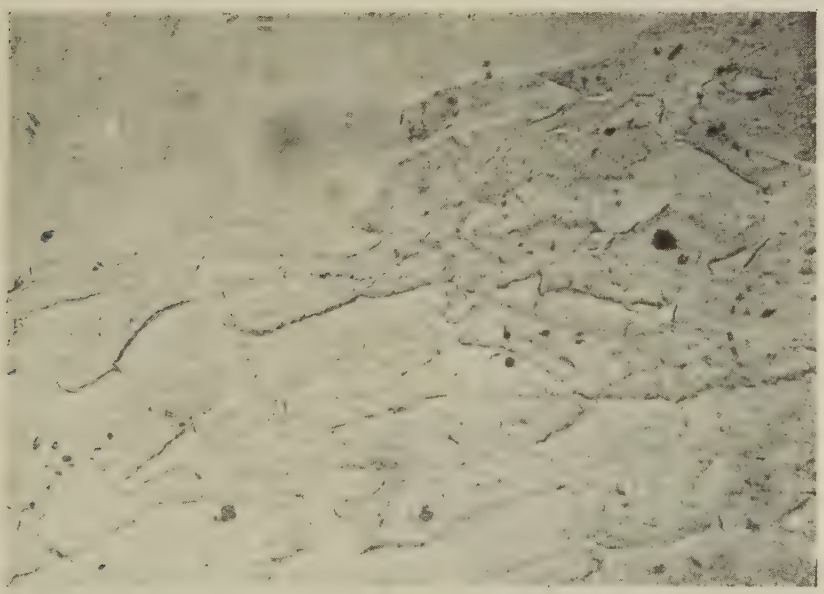


Photo Angot.

Fig. 39. - *Coupe transversale de morue salée avec un sel pauvre en calcium.* (*Grossissement* 140.)

Photo Angot.

Fig. 40. - *Coupe transversale de morue salée.*
(*Grossissement* 140.)

Photo Angot.

Fig. 41. - *La même coupe après passage dans l'alcool chlorhydrique* (*ClH* 1 %).
(*Grossissement* 140.)

est portée vers la surface. **M 10** préparé par mauvais temps, c'est-à-dire quand les mps morts de la chaîne de travail sont réduits au minimum, présente une distribu-on analogue mais qui porte sur une valeur absolue plus faible, due sans doute aux fférences de composition d'un banc de poisson à l'autre.

Le rôle de l'autolyse du muscle dans la fixation du calcium est encore mise en idence dans **M 12** qui a été abandonné pendant 12 h. dans le courant d'eau de mer un robinet à fort débit : la surface du muscle qui a subi une sorte de dialyse con-ent peu de cristaux : ceux-ci se trouvent un peu au-dessous et dans la région imméatement sous la peau; leur distribution n'a pu être décelée par les dosages du fait mode de découpage.

Tous ces exemples affirment le rôle des conditions de travail sur la composi-on du poisson salé, en accord avec les données qu'ils ont fournies sur son jaunis-ment.

L'analyse des cristaux incrustés à la surface du poisson laisse supposer la existence de plusieurs phosphates de calcium, mais l'observation ne révèle que deux pes en dehors des très gros cristaux épars qui semblent être du sulfate de calcium posé ou recristallisé à partir de la saumure *in situ*. A défaut d'une étude cristallo-aphique la discussion des résultats de l'analyse minérale peut déterminer les pro-bilités d'existence des différents phosphates.

Etablissons le bilan des valences cationiques et anioniques minérales dans les vers échantillons. Du côté positif Ca++ et Mg++ sont porteurs de 2 valences cha-n; du côté négatif $SO_4^{=}$ et $PO_4^{\equiv}$ portent respectivement 2 et 3 valences mais le cal-l doit déduire du total dosé la part d'origine organique. Conventionnellement le sou-e organique a été estimé égal au soufre total de la morue fraîche; le phosphore orga-que a été jugé négligeable en raison de la minéralisation poussée constatée par ail-urs. Sur ces bases, la somme des anions l'emporte toujours sur celle des cations. ant donné que les ions sulfuriques demeurés dans le poisson sont vraisemblable-ent sous la forme très peu soluble SO_4Ca sous laquelle ils ont été introduits (cf. croissement de la teneur en ions sulfuriques du muscle superficiel de **T 1, 2, 3, 4** et dont le sel était très chargé en SO_4Ca), c'est donc plutôt l'ion phosphorique qui t incomplètement saturé par Ca++ et Mg++.

L'existence de phosphate ammoniaco-magnésien est certaine dans un milieu où trouvent tous ses constituants à un pH voisin de la neutralité. Il est d'ailleurs ren-ntré de temps à autre en cristaux de plusieurs mg dans des préparations de pois-ns telles que les conserves de thon au naturel (emboîté cru avec une saumure de elques % ClNa) où nous avons eu l'occasion de l'identifier. En supposant que tout magnésium soit sous cette forme puisque le phosphate trimagnésien $(PO_4)_2Mg_3$ iendrait un nombre de radicaux phosphoriques relativement plus faible par Mg++, ne reste en présence que des ions calcium et phosphorique dont les combinaisons ssibles sont en nombre limité : suivant qu'il s'agit de PO_4H_3, $(PO_4)_2CaH_4$, PO_4CaH $(PO_4)_2Ca_3$ le rapport du nombre des millimolécules de calcium et de phosphore $\frac{M\ Ca}{M\ P}$ passe de 0 à 0,5, 1 ou 1,5.

Le calcul effectué pour les 2 zones des deux séries d'échantillons montre que saturation en calcium des radicaux phosphoriques est indépendante de leur locali-ion dans le muscle : le rapport $\frac{Ca}{P}$ prend à peu près simultanément des valeurs fai-s ou fortes dans la zone superficielle ou profonde (cf. graphique 42 où les échan-ons sont rangés par ordre de coloration croissante de gauche à droite). La combi-son la plus fréquente est un mélange de phosphates di- et monocalcique. Celui-ci plus soluble et n'existe qu'en milieu acide, mais le pH des suspensions aqueuses

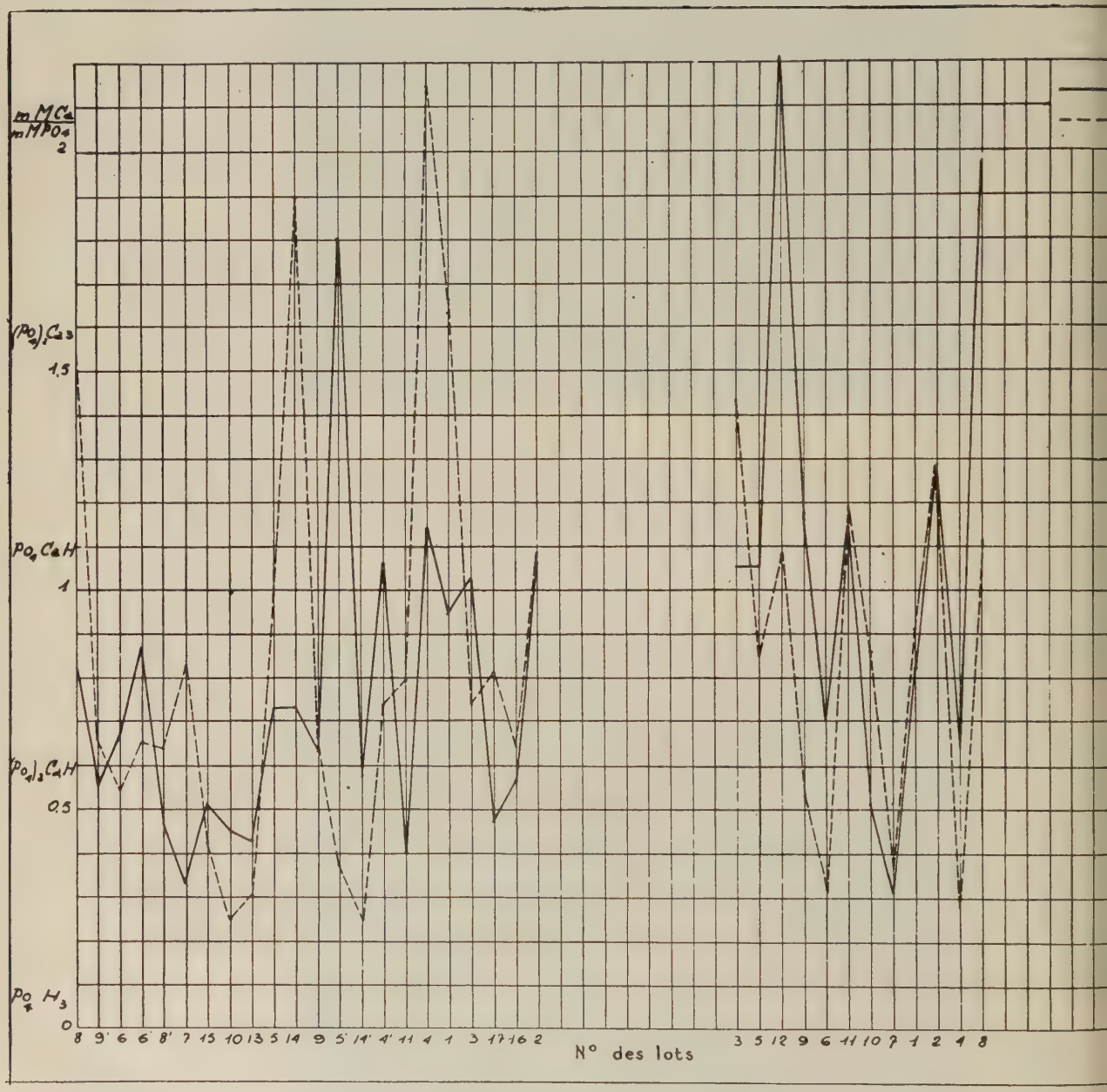


FIG. 42. - *Degré probable de saturation en calcium des phosphates déposés dans le muscle de morue salée.*

de morue salée non altérée a été effectivement trouvé compris entre 6,30 et 6,50 (moyenne de 12 mesures = 6,40), intervalle compatible avec l'existence de $(PO_4)_2CaH_4$ et de PO_4MgNH_4.

La probabilité du phosphate tricalcique est faible : sur 68 cas examinés, il n'est vraisemblable que 5 fois dont 4 correspondent à la profondeur du muscle : il n'y a pas de relation évidente avec la teneur en calcium du sel utilisé. Le phosphate tricalcique trouvé dans les cristaux prélevés sur morue séchée résulte sans doute d'une transformation en cours de séchage.

Dans d'autres cas c'est un excès de radicaux phosphoriques qui apparaît, notamment dans la série Minerva. Sans doute les calculs dont le graphique 42 est issu sont-ils un peu artificiels. Il semble en particulier que la tendance à la ségrégation des fractions minérale et organique dans la poudre sèche qui a servi aux analyses Minerva ait été suffisante pour expliquer les écarts constatés.

Cependant l'ensemble demeure assez cohérent pour montrer que la teinte des morues n'est pas en relation étroite avec la saturation des radicaux phosphoriques, contrairement à ce que laissait supposer la correspondance entre le jaunissement et la teneur en calcium du sel. Le phosphate tricalcique est bien un peu plus fréquent dans les échantillons les plus colorés, mais la moindre coloration observée dans les lots salés tardivement ne correspond pas à des proportions déterminées de phosphates mono- et dicalciques malgré la diminution relative de leur teneur superficielle en phosphore.

Notons que $(PO_4)_2CaH_4$ et PO_4CaH gardent l'un et l'autre par leurs ion H^+ des aptitudes réactionnelles que $(PO_4)_2Ca_3$ a perdues. D'autre part, dans la mesure où l'action protectrice attribuée au calcium est due à la présence d'une couche homogène de cristaux superficiels, les phosphates de calcium ne doivent pas être considérés seuls mais avec le phosphate ammoniaco-magnésien auquel ils sont mêlés dans l'ensemble cristallin.

L'existence d'une valeur optimum du rapport $\frac{\text{mM Ca}}{\text{mM Mg}}$ signalée au début de ce chapitre peut correspondre à la formation de phosphates réalisant une couche plus couvrante par l'interpénétration de leurs formes cristallines. Le phosphate monocalcique $(PO_4)_2CaH_4,H_2O$ par exemple, cristallise dans le système orthorhombique comme $PO_4MgNH_4,6H_2O$.

Enfin, si la formation d'une couche superficielle de phosphates permet d'obtenir une morue plus blanche, il ne semble pas que ce moyen soit le seul puisque les morues assez blanches préparées en temps de pêche pauvre ou après lessivage par l'eau n'ont qu'une couche cristalline superficielle peu dense. Les morues protégées par les phosphates ont d'ailleurs jauni, plus lentement que celles qui en étaient exemptes, mais elles ont jauni.

En résumé, l'examen systématique du jaunissement de la morue salée en fonction de sa composition minérale et de la composition du sel confirme le rôle attribué antérieurement aux ions calcium et magnésium contenus dans le sel alors que les ions fer et potassium, les iodures et les sulfates sont dépourvus d'influence propre. Calcium et magnésium doivent se trouver dans le sel en quantité suffisante sans excès, et dans des proportions déterminées entre eux.

Leur mode d'action n'est pas identique. Le calcium apporté sous forme de sulfate reste en majeure partie fixé dans les zones de pénétration du sel dans le poisson. Il précipite en fins cristaux de phosphates mono- et dicalcique formant une couche superficielle ayant de l'ordre de 1 mm d'épaisseur. Le manque de calcium réduit la couche à une suite discontinue d'amas peu denses, l'excès tend à saturer les phosphates qui deviennent tricalcique.

Le magnésium pénètre mieux dans les tissus en particulier s'il est à l'état de chlorure, ce qui nuit à la saturation de la morue en chlorure de sodium et compromet la conservation. Cependant une certaine quantité de magnésium est propice à la blancheur de la morue surtout s'il est à l'état de sulfate. Le magnésium est retenu dans le muscle comme le calcium par les radicaux phosphoriques, mais la répartition du phosphate ammoniacomagnésien est moins régulière que celle des phosphates de calcium : il peut être rassemblé en traînées entre les myotomes aussi bien que dispersé parmi les cristaux de la zone superficielle. L'abondance du calcium tend à le retenir dans cette zone comme si la précipitation du phosphate de calcium gênait la pénétration du magnésium en obstruant les orifices intercellulaires. Rappelons que le magnésium contribue à la formation de cette barrière non seulement en suppléant le calcium impuissant à neutraliser tous les radicaux phosphoriques libres, mais en augmentant leur nombre par l'activation des phosphatases [Thomas (157)]. Nul doute que cette couche cristalline encombrant la région superficielle du muscle ne gêne également la pénétration de la saumure ce qui est en accord avec l'expérience de Tressler (cf. page 140).

Le sulfate de magnésium qui aide à obtenir une morue peu colorée est aussi un agent de ralentissement du salage puisqu'il augmente la densité et la viscosité de la saumure.

Ainsi, par des voies différentes, le calcium et le magnésium salin ont pour effet commun de retarder la pénétration du sel dans le poisson. La question se pose alors de savoir si les autres facteurs favorables à l'obtention d'une morue de teinte claire concourent également à ralentir la pénétration du sel,

— si inversement ceux qui favorisent le jaunissement activent la pénétration et,

— si un contact prématuré de ClNa avec certains constituants tissulaires, et le jaunissement ne seraient pas corrélatifs.

Or, le jaunissement paraît avoir été moindre du temps des « cordiers », de l'avis des professionnels de tous grades qui ont connu cette époque. Rappelons que la morue était alors pêchée par les doris qui la rapportaient parfois 24 h. plus tard sur le voilier où elle était salée. Le poisson était donc certainement tranché assez longtemps après la mort et le muscle exsangue avait déjà subi les premières transformations biochimiques *post mortem* lorsqu'il recevait le sel. Des conditions semblables se rencontrent encore actuellement avec des effets aussi satisfaisants lorsque la morue est salée à terre ou quand la pêche est pauvre, cas où la couche de phosphates superficielle est moins abondante que la normale.

La tradition rapporte également que la morue était moins colorée lorsque le sel contenait des « figues », c'est-à-dire qu'il n'était pas lavé et contenait tout l'insoluble. L'étude de l'insoluble relatée à la IIIe partie, chapitre I, a montré que si la composition chimique qualitative varie peu d'un insoluble à l'autre, la structure colloïdale de l'insoluble des sels vaseux peut ralentir considérablement la pénétration de la saumure en colmatant les interstices et parois cellulaires.

Inversement, la morue salée rapidement après la mort ou avec un sel pur et fin qui pénètre vite jaunit. De même l'action défavorable de Cl_2Mg s'associe à une augmentation précoce de la concentration cellulaire en ions Cl^- qui peut être rapprochée des faits précédents dans la mesure où Cl^- est l'agent du jaunissement.

Cet ensemble de faits concordants oriente les investigations sur l'origine du jaunissement du côté des constituants musculaires qui évoluent rapidement après la mort.

CHAPITRE III

CONSTITUANTS ORGANIQUES ET JAUNISSEMENT DE LA MORUE SALEE

Les descriptions du jaunissement ont déjà souligné qu'il n'était pas une sorte e teinture par un colorant externe, mais qu'il était inclus dans la fibre musculaire. appelons que les taches claires observées dans la série « Tissier » là où les morues taient accolées, sont demeurées dessinées aussi nettement qu'un pochoir jusqu'à la fin e la conservation, sans traces de diffusion de la teinte orangée environnante.

La prédominance pondérale des protéines, considérable chez la morue par rapport aux deux autres grandes classes de constituants organiques des tissus, incite à eur prêter le rôle principal. L'exposé des hypothèses a montré comment les protéines u certains de leurs dérivés de dégradation donnaient naissance à une matière jaune lus ou moins foncée en réagissant avec diverses substances chimiques apparentées ux sucres, ce qui ouvre l'éventualité d'une réaction semblable avec des dérivés aldéydiques des graisses. La mise en évidence d'une telle réaction a été tentée par :

l'extraction des produits colorés formés;
l'étude du jaunissement en fonction de la dégradation protéique;
l'isolement des constituants glucidiques;
l'étude des constituants lipidiques;
la reproduction de la coloration à partir de substances chimiques issues du muscle.

La morue étant examinée ici du point de vue de sa composition organique, les ésultats sont empreints des irrégularités et de l'imprécision inhérents au matériel bioogique.

I. — EXTRACTION DES PRODUITS COLORES

Plusieurs types de solvants appropriés soit aux protéines, soit aux sucres, soit ux graisses ont été essayés. Ce sont :

s solutions tampons à pH = 3 (citrate - ClH)
pH = 5 (citrate - ClH)
pH = 7 (phosphates monopotassique et disodique)
pH = 8,2 (borate - acide borique)
s alcools méthylique ou éthylique
acétone.

Leur efficacité a été appréciée en mesurant la densité optique des solutions ou y dosant différentes combinaisons azotées.

Lorsque 5 g de chair broyée sont demeurés 18 h. dans 50 ml de l'un des solnts ci-dessus (répété sur 4 échantillons) une coloration n'a été décelable à l'électroctomètre Meunier (filtre bleu) que dans l'alcool méthylique; sa densité optique augentait comme la teinte initiale des morues mais l'étendue des variations était trop signifiante pour être utilisable.

Les quantités d'azote total extraites par les alcools ou les solutions tampons sont l'ordre de quelques centaines de mg pour 100 g. L'alcool éthylique extrait 15 à % en moins que l'alcool méthylique. Le pouvoir extractif des solutions tampons sse par un minimum au voisinage de la neutralité comme il était à prévoir en rai-

son des hydrolyses acide ou basique qui peuvent avoir lieu pendant 18 h. de contact même à température ambiante. La teneur en azote total des diverses solutions tend à augmenter lorsque la teinte du poisson est plus foncée, mais les écarts sont peu significatifs et ne sont pas toujours dans le même sens en passant d'un solvant à l'autre.

Cependant dans un solvant donné tel que l'alcool éthylique à 95°, il est possible de mettre en évidence une variation systématique de la composition de l'extrait en fonction de la teinte de la morue (cf. tableau XLI où les échantillons sont rangés par ordre de coloration croissante de haut en bas).

TABLEAU XLI. - *Teneur en azote total et azote des acides aminés des extraits alcooliques de morue en fonction de leur teinte* (échantillons divisés en zone superficielle et profonde, rangés par ordre de coloration croissante de haut en bas).

LOTS		mg AZOTE EXTRAIT DE LA MORUE PAR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE RAPPORTÉ A 100 g MATIÈRE SÈCHE			AZOTE % AZOTE TOTAL EXTRAIT	
		Azote total	Azote des acides aminés		Azote des acides aminés	
			titrés au formol	titrés par ninhydrine	titrés au formol	titrés par ninhydrine
A	*S*	747	178	70	23.8 %	9.4 %
	P	766	172	80	22.5	10.4
B	*S*	750	181	(?< 79)	24.1	(?< 11.4)
	P	693	180	79	25.9	11.4
C	*S*	729	214	87	29.3	11.9
	P	666	203	97	30.5	14.6
D	*S*	747	202	81	27.0	10.8
	P	691	195	108	28.2	15.6
E	*S*	705	207	78	30.1	11.3
	P	661	193	118	29.2	17.8

La teneur en azote total est presque toujours plus élevée dans l'extrait de la zone superficielle que dans l'autre, mais ne paraît pas dépendre de la coloration des morues.

La teneur en acides aminés a été déterminée par deux méthodes basées sur des principes différents : l'une titre les radicaux $-CO_2H$ libres (titrage au formol), l'autre les $-CO_2H$ contigus à $-NH_2$ libre (dégagement de CO_2 par réaction sur la ninhydrine). Si tous les acides aminés étaient libres, les deux méthodes fourniraient un résultat identique, la plupart des acides aminés portant un $-NH_2$ en α de $-CO_2H$. Mais ici la méthode à la ninhydrine indique beaucoup moins d'acide aminé que le titrage au formol : les $-CO_2H$ « titrés au formol » n'ont donc pas leur $-NH_2$ voisin libre. Selon le titrage au formol, la teneur en acide aminé est à peu près la même dans les deux zones; elle augmente avec la coloration des échantillons. Le dosage par la ninhydrine

marque aussi l'accroissemnt de l'enzymolyse avec l'allongement de la durée de conservation qui est la principale raison du jaunissement, mais il révèle toujours moins d'acide aminé dans la zone superficielle que dans la zone profonde; l'écart entre les teneurs des deux zones est plus grand dans les morues les plus foncées. Le blocage des radicaux $—NH_2$ des acides aminés est donc plus accusé quand le jaunissement progresse comme il arrive dans les réactions de Maillard.

Cette relation de la coloration de la morue avec la teneur et l'état des acides aminés dans les extraits alcooliques conduit à examiner de plus près le jaunissement par rapport aux manifestations de la dégradation protéique.

II. — JAUNISSEMENT ET DEGRADATION PROTEIQUE

L'un des signes apparents de la dégradation protéique est la dénaturation qui se traduit notamment par la disparition de la structure colloïdale et l'irréversibilité des échanges avec l'eau. Si le jaunissement s'accompagne d'une dénaturation, la morue salée jaunie doit se réhydrater plus difficilement et moins complètement que la morue blanche.

Le graphique 43 montre qu'il en est bien ainsi. Des fragments parallélipipédique de morue (100 g environ) prélevés dans des échantillons d'origine inconnue, formant une gamme de colorations peu différenciées (croissantes de 1 à 6) ont été immergés dans leur poids d'eau et pesés à intervalle de temps progressif après un égouttage de 5 minutes. Les teneurs en eau rapportées à 100 g de matière sèche sont pratiquement les mêmes pendant la 1re heure, mais dès la 3e heure, les morues les plus foncées se réhydratent plus lentement; après 65 heures elles n'absorbent presque plus rien et contiennent moins d'eau que les plus blanches après 3 heures d'immersion.

L'inaptitude à se réhydrater est bien liée à la couleur de la morue et non à l'ancienneté du salage car elle a été observée également sur quelques échantillons du « Minerva » tous salés à la même époque. La couche superficielle ayant été enlevée dans ce cas, le défaut de réhydratation ne peut être attribué uniquement au jaunisse-

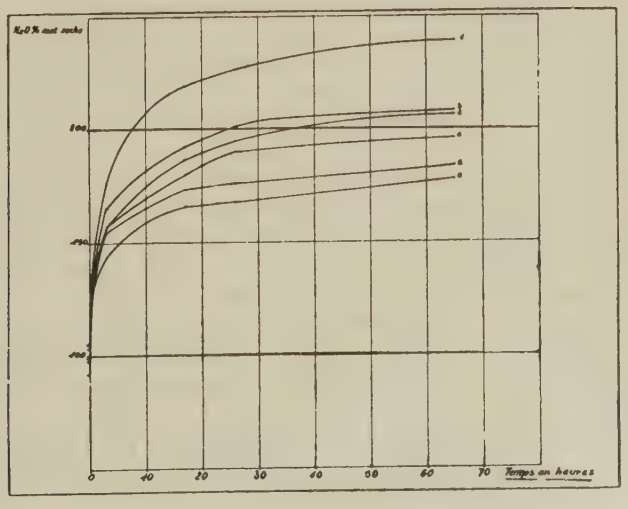


Fig. 43. - *Réhydratation de la morue salée en fonction de sa teinte.*

ment à moins que celui-ci n'apparaisse comme la manifestation extérieure d'une transformation qui affecte le muscle entier, ce qui ressort également de l'étude des acides aminés dans les extraits alcooliques rapportée ci-dessus.

Un autre test de dénaturation fréquemment employé est l'augmentation de la digestibilité qui peut être appréciée *in vitro* au moyen des enzymes.

Cinq morues de teintes différentes salées à des époques différentes ont été soumises à la digestion pepsique (cf. tableau XLII).

TABLEAU XLII. - *Azote non digestible par la pepsine* in vitro (exprimé % N total) *dans les couches superficielles et profondes de cinq morues salées* (rangées par ordre de teinte croissante de gauche à droite).

	A	B	C	D	E
S	0.757	0.461	0.666	0.493	0.317
P	0.612	0.315	0.565	0.363	0.361

Durée du salage : A & C : 3 à 4 mois.
D : 7 à 8 mois.
B & E : 10 à 11 mois.

Bien que la digestibilité ait toujours été supérieure à 99 pour 100, une différence est perceptible suivant l'ancienneté du salage et la zone musculaire prélevée : les morues les plus anciennes sont les plus digestibles par suite de la prolongation de la maturation enzymatique et la zone profonde est plus digeste que la zone superficielle jaunie, comme si les protéines se trouvaient ici partiellement engagées dans des liaisons qui résistent à l'attaque pepsique. Le fait est à rapprocher du blocage des radicaux $—NH_2$ des acides aminés dans la même région, mentionné ci-dessus.

La dégradation protéique proprement dite peut être mesurée en dosant soit les produits de scission des chaînes peptidiques, soit la fraction protéique restée intacte qui est insoluble dans l'acide trichloracétique à 10 pour 100.

La fraction protéique a été dosée dans deux échantillons du « Minerva » traités par l'acide trichloracétique en vue du dosage des différentes formes du phosphore (cf. page 241) et dans les cinq morues qui ont servi aux mesures de dénaturation. Le résidu sec a été de 35,5 pour 100 dans **M 2** *P* contre 27,8 pour 100 dans **M 1** *P* qui était plus jaune (moyenne de 6 dosages sur chacun); il a été de même presque toujours plus faible dans les zones superficielles jaunies que dans les tissus sous-jacents (cf. tableau XLIII). Le taux d'azote restant est également plus faible dans la couche superficielle. Les deux variations sont irrégulières entre morues de teinte différente sans doute parce que l'extraction trichloracétique reflète mieux que d'autres mesures l'histoire différente et inconnue de ces cinq échantillons. Il demeure que les protéines sont plus dégradées dans la zone superficielle où se manifeste le mieux le jaunissement. Ceci est compatible avec l'existence d'un indigestible pepsique plus fort dans la même région, puisque, à teneur égale, les protéines peuvent être plus ou moins engagées dans une combinaison non dissociable par la pepsine.

Lorsque la dégradation protéique est appréciée d'après les produits de scission formés, les plus fréquemment dosés dans le poisson sont l'ammoniaque et la triméthylamine produites précocement par la croissance bactérienne ou l'enzymolyse. Ces bases ne sont pas en cause à priori dans la réaction brune qui intéresse seulement les

TABLEAU XLIII. - *Pourcentage de matière sèche & d'azote total subsistant après extraction par l'acide trichloracétique à 10 %* (échantillons rangés par ordre de teinte croissante de haut en bas).

	RÉSIDU SEC POUR 100 MATIÈRE SÈCHE TRAITÉE		AZOTE RESTANT POUR 100 AZOTE TOTAL INITIAL	
	S	*P*	*S*	*P*
A	62,6	69,0	88,0	92,8
B	61,5	65,5	88,1	91,7
C	70,4	66,7	87,4	90,4
D	73,0	85,6	95,4	90,8
E	66,5	67,8	85,2	87,9
x	61,2	74,4		
moyenne	65,9	71,5	88,8	90,7

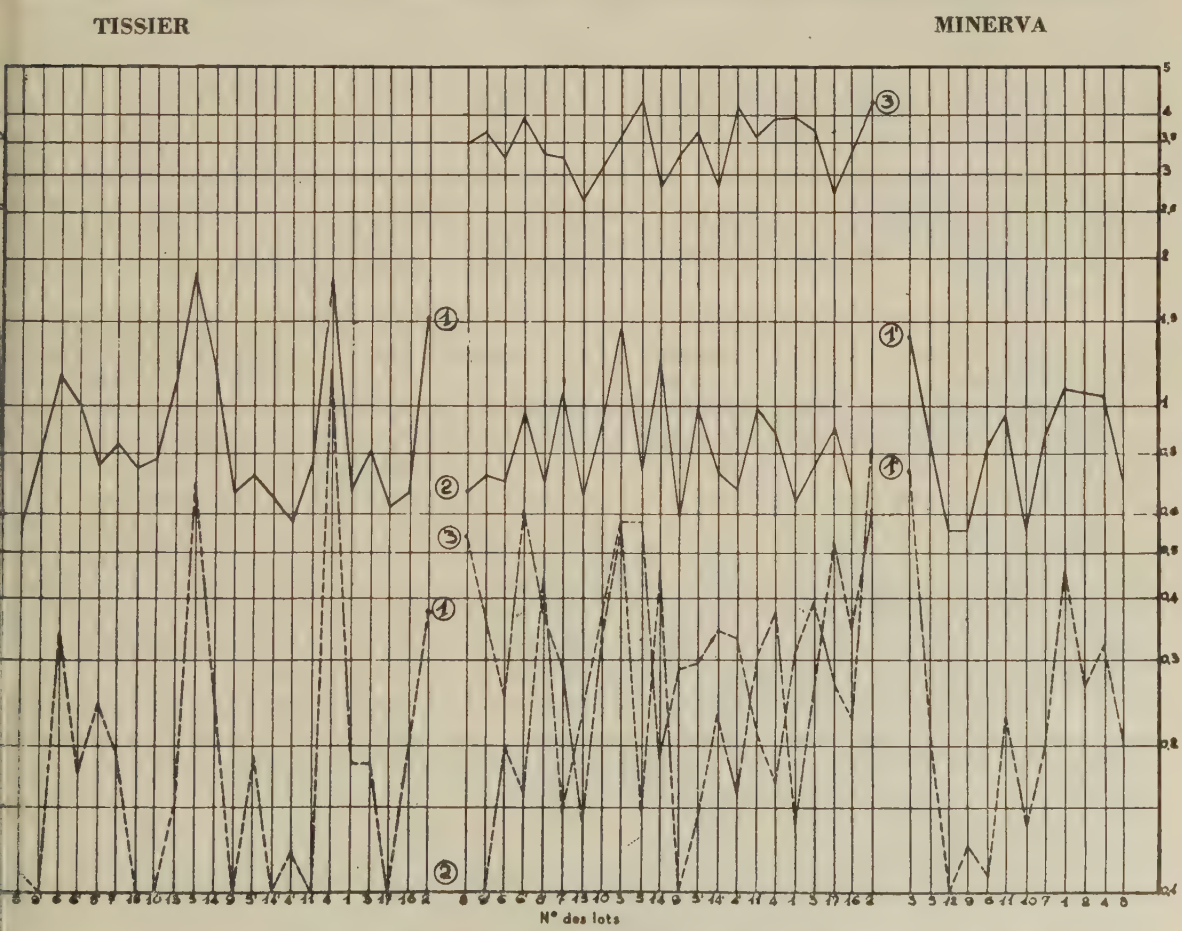


FIG. 44. - *Variation des teneurs en azote basique volatil total et triméthylamine rapportées à l'azote total, en fonction de la teinte de la morue salée et de la durée de sa conservation.*

acides aminés et leurs produits de condensation, mais elles peuvent servir de test de la dégradation, même ici où le développement des bactéries est inhibé par le sel. L'ammoniaque et la triméthylamine se dégagent fréquemment, en raison de leur origine, suivant une fonction logarithmique du temps d'où le mode de représentation adopté dans le graphique 44. Les deux séries d'échantillons y sont classées par ordre de jaunissement croissant de gauche à droite.

La mesure faite sur le muscle entier à la réception au laboratoire, c'est-à-dire 11 à 13 semaines après salage, a été répétée 20 semaines plus tard dans les deux groupes de la série « Tissier » gardés soit à température ambiante, soit au voisinage de + 2°C.

Dans les morues fraîchement salées, aucune relation ne s'est révélée entre les teneurs en bases volatiles ou en amine tertiaire et le jaunissement, même quand celui-ci atteignait une tonalité proche de l'orangé. Le taux d'azote volatil et le jaunissement suivent pourtant un cours semblable pendant le vieillissement : ils varient peu dans les morues gardées à + 2°C et croissent dans celles qui sont demeurées à température ordinaire. Mais alors bien des produits de la protéolyse enzymatique tels que les acides aminés ont pris naissance en même temps que l'azote volatil.

En d'autres termes toutes les mesures de la dégradation protéique mises en œuvre concourent à montrer que le jaunissement se développe là où les protéines sont dégradées par les enzymes: il augmente en particulier avec la teneur en acides aminés. Ceux-ci ont alors une partie de leurs radicaux $—NH_2$ non libres.

III. — JAUNISSEMENT ET CONSTITUANTS GLUCIDIQUES

Malgré l'invraisemblance d'une subsistance des sucres dans un muscle ayant subi une longue conservation et une perte de plus de moitié de son suc cellulaire, les sucres ont été recherchés plusieurs fois par la méthode de Somogyi sur un extrait aqueux correspondant à 1,5 g de chair : la recherche des substances réductrices a toujours été négative.

D'autre part, l'influence des glucides du muscle fut recherchée en facilitant leur élimination avant salage : les morues **M 12** tranchées dans des conditions normales furent abandonnées 12 h. dans l'eau courante avant d'être salées. Leur teinte s'est maintenue parmi les plus claires pendant toute la conservation, un peu moins toutefois que celle des lots **M 3, 5** et **9**. Le lot **9** qui représente une pêche pauvre et qui a reçu le même sel que **M 12** a comme lui une teneur en phosphore faible dans la couche superficielle et peu de microcristaux à la surface des coupes, ce qui implique une autolyse similaire. Cependant la dialyse dans l'eau courante subie par **M 12**, si imparfaite qu'elle ait été, a dû entraîner plus de glycogène et de produits d'hydrolyse que la faible exsudation qui se produit normalement avant salage quand le salage est différé; si les glucides intervenaient **M 12** aurait dû être moins jaune que **M 9**. La coloration équivalente des deux lots, assez intense après plusieurs mois laisse supposer que le jaunissement a une autre origine que la réaction protéine-glucide.

Une autre preuve de l'intervention éventuelle des sucres dans la réaction du jaunissement fut de chercher à former le complexe par addition de solutions sucrées, ou inversement de le dissocier soit par des réactifs ayant de l'affinité pour les sucres, soit par des corps capables de se substituer à eux.

1°) *Addition de sucres :*

Des fragments découpés à la surface de morues d'un même lot (30×30×3 mm) et pesant environ 4 g furent abandonnés pendant 35 jours à température ambiante dans 10 ml de solution saturée en ClNa, sucrée à 1 pour 100 par des aldopentose, aldohexoses ou cétohexose. Le jaunissement a été très faible et à peine plus marqué

ue pour le témoin placé en saumure saturée; l'ordre croissant a été : témoin < lac-ose < glucose pur < glucose massé < lévulose < xylose.

La tonalité variait d'un sucre à l'autre : en présence de glucose massé et de ylose la teinte rappelait celle observée après un séjour prolongé en atelier, alors u'avec le lévulose elle évoquait le brunissement des morues en voie d'altération.

Une immersion de 6 h. dans des saumures saturées contenant 0 - 5 ou 10 pour 00 de glucose massé, suivie d'une incubation de 6 jours dans une atmosphère à 80-5 % d'humidité relative entre 17 et 19° C n'a pas provoqué de jaunissement autre ue celui dû au contact avec une solution relativement colorée.

L'engagement préalable de tout ou partie des radicaux — NH_2 libres de la pro-éine dans d'autres combinaisons est évidemment de nature à réduire les possibilités e réaction à moins d'une substitution du sucre au corps combiné. Cette éventualité uppose une décomposition accompagnée de décoloration du complexe originel qui n'a té décelable que dans le cas du xylose, et moins sûrement du lactose après 17 h.

°) *Décoloration par les réactifs se condensant avec les aldéhydes :*

La décoloration est nette au contraire en présence de corps ayant une affinité uffisante pour les aldéhydes, tels que le cyanure et surtout le bisulfite de sodium. La norue immergée comme ci-dessus dans une saumure saturée en ClNa, contenant pour 100 de l'un ou l'autre sel a pâli après 2 h., est devenue un peu plus blanche r 6 h. puis a tout à fait blanchi après 30 h. dans la saumure bisulfitée. C'est d'ail-eurs le procédé employé couramment dans l'industrie pour blanchir la morue jaunie n atelier; mais le résultat est fugace et la teinte réapparaît après quelques jours, plus oncée qu'auparavant. La décoloration par CNNa est moindre et n'a pas progressé après h. Ces deux réactions permettent d'affirmer qu'une fonction aldéhyde ou cétone est n cause dans le jaunissement, ce qui conduit à rechercher le comportement des pre-iers termes de séries.

°) *Action des aldéhydes et cétones inférieurs :*

L'expérience d'immersion a été reproduite dans des saumures saturées en ClNa ontenant 1 pour 100 de l'un des corps suivants :

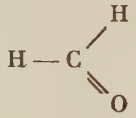
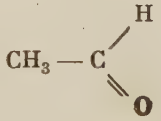
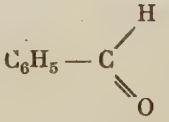
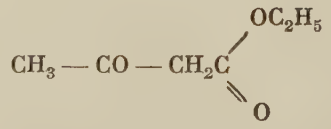
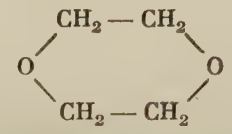
- formol, aldéhyde éthylique;
- aldéhyde benzoïque;
- acétone, diéthylcétone;
- acétylacétate d'éthyle (chaîne à 6 C contenant un-CO-cétonique);
- dioxanne (chaîne cyclique doublement oxygénée par 2 fonctions éther-oxyde, formant facilement des peroxydes).

Les changements de teinte observés au cours du temps sont reportés dans le bleau XLIV. Le cas le plus remarquable est celui de l'aldéhyde éthylique qui après oir décoloré la morue en moins d'une demi-heure, lui a conféré en quelques minu-s une teinte jaune qui est devenue rapidement un orangé identique à celui qui st formé spontanément dans la morue du « Tissier ». Si l'aldéhyde gazeux vient contact de la morue salée pulpée, la même gradation de teinte est observée, mais décoloration est obtenue en 5 minutes et le brun orangé foncé est atteint en 3 h. viron. L'aldéhyde éthylique est évidemment une molécule de petite dimension et très agissante.

Le formol dont la molécule est encore plus petite a tant de possibilités réaction-lles avec les diverses fonctions des chaînes protéiques que la probabilité d'une action bstituante dans le complexe brun est faible à la concentration peu élevée où il a é employé. Il n'a effectivement causé qu'une légère décoloration qui n'a pu s'accen-er avec le temps puisque tout le formol présent était déjà condensé avec les pro-nes.

L'aldéhyde benzoïque au contraire a réduit progressivement la teinte jusqu'à blanc pur, beaucoup plus blanc que celui obtenu par action du bisulfite, mais il

TABLEAU XLIV. - *Coloration de la morue salée dans des solutions à 1 pour 100 d'aldéhydes ou cétones inférieurs ou de dioxanne, dans la saumure saturée en ClNa.*

	Durée de contact							
	0 h. 20	2 h.	4 h.	6 h.	21 h. 30	30 h.	46 h.	70 h.
Eau distillée			— J			— — J		
Saumure saturée en ClNa additionnée de : rien			— J					
formol 		— — — J						
aldéhyde éthylique 	B+	J+	J++	J+++	O++	O+++	O++++	O+++++
aldéhyde benzoïque 		B++	B+++	B++++	B+++++			
acétone $CH_3 — CO — CH_3$		B						
diéthylcétone $C_2H_5 — CO — C_2H_5$		B++			B+++			
acétylacétate d'éthyle 			— J	J'	J'+	J'++		J'+++
dioxanne 			— J					

Légende :

raît incapable de provoquer une coloration, comme si le noyau benzénique empê-
ait la réaction de se développer au delà du stade du complexe incolore signalé dans
réaction de Maillard.

De même l'acétone et la diéthylcétone semblent se borner à une décoloration;
chaîne à 5 atomes de carbone est manifestement plus active comme chez les oses.

L'acétylacétate d'éthyle qui compte 6 C en ligne droite confère un jaunissement
nt la tonalité s'approche de celui rencontré au déchargement.

L'action du dioxanne a été pratiquement nulle.

L'expérience a été reprise 2 mois plus tard sur des morues du même lot afin de
mparer aux aldéhydes éthylique et benzoïque, l'aldéhyde heptylique $C_6H_{13}-C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}$
i est susceptible de se former dans l'oxydation des graisses. La réaction suivie pen-
nt 167 h. n'a pas dépassé un blanchiement analogue à celui causé par l'aldéhyde
nzoïque. Celui-ci et l'aldéhyde éthylique ont d'ailleurs réagi plus lentement que la
emière fois, ce qui laisserait supposer que le complexe se stabilise avec le temps; il
t cependant demeuré décomposable par $CH_3-C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}$ gazeux après 4 mois de conser-
tion supplémentaire (voir page 269).

Ainsi les aldéhydes et cétones inférieurs sont capables de décolorer la morue
unie et même pour les termes les plus actifs de la recolorer ultérieurement dans
e nuance qui paraît caractéristique du corps employé. Leur activité vis-à-vis du
unissement est celle attendue d'après leur structure chimique. Devant l'aptitude du
s réagissant d'entre eux, l'aldéhyde éthylique, celle des glucides est négligeable.

L'intervention dans le jaunissement des graisses génératrices d'aldéhydes et cé-
nes par rancissement paraît plus vraisemblable que celui des glucides.

IV. — JAUNISSEMENT ET CONSTITUANTS LIPIDIQUES

ile musculaire de morue fraîche.

La faible teneur en graisse du muscle de morue est un fait bien connu qui
tifie sans doute le peu de travaux relatifs à sa composition. Son étude sommaire a
entreprise afin de mieux connaître la composition et les possibilités réactionnelles
matériel biologique utilisé ici.

Des filets prélevés au delà de la cavité abdominale sur des morues tranchées
antes à bord du « Minerva » ont été découpées en cubes de 2 à 3 cm de côté, mis
bocaux de verre blanc rodés et couverts d'alcool à 95° à raison de 525 ml pour
g de morue environ. La graisse totale a été extraite par l'alcool chaud au Kuma-
va sur l'échantillon homogénéisé par découpage au sein de l'alcool, puis broyage
billes. La solution hydroalcoolique de couverture a été mise de côté et remplacée
de l'alcool à 95°, lui-même remplacé par de l'alcool frais après un chauffage d'une
re. Les fractions alcooliques réunies ont été distillées sous courant d'azote, puis
s vide poussé. Après mise à sec, la graisse fut redissoute par le benzène sec tiède
soumise au fractionnement.

Les résultats obtenus sur deux bocaux distincts sont portés dans le tableau XLV.

L'huile de muscle de morue présente l'insaturation coutumière aux huiles mus-
aires d'animaux marins sans être cependant parmi celles qui ont l'indice d'iode le
s fort.

Elle en a aussi les variations de composition individuelle qu'indiquent les va-
s différentes trouvées dans des muscles prélevés au même trait de chalut.

TABLEAU XLV. — *Caractéristiques de l'huile musculaire de morue fraîche.*

		I (*)	II (*)
Graisse totale % muscle frais = 0.856 g	acides gras libres	8.6 %	
	phosphatides	53.0 %	56.1 %

	GRAISSE TOTALE	PHOSPHATIDES		GRAISSE NEUTRE
		par rapport aux phosphatides	pour 100 g graisse totale	
Indice d'iode I	158.8			
II	139.5	130.5		147.5
Azote en mM pour 100 g	183	220	117	
Phosphore en mM pour 100 g	58	109.5	58	
N/P	3.16	2.0	2.0	

(*) Indicatif des 2 échantillons de muscle frais mis en œuvre.

Les teneurs en phosphatides trouvées sont supérieures de 10 % environ à l valeur donnée par KAUCHER & col. (85).

Elle peut contenir 8 pour 100 d'acides gras libres à haut poids moléculaire (vo sin de 400) c'est-à-dire une proportion du même ordre que celle annoncée pa SCHWITZER (131) dans l'huile de hareng (1,7 et 7,03 %), alors qu'elle atteindrait pr de 18 pour 100 chez l'églefin, gadidé comme la morue [LOVERN & OLLEY (107)].

D'autre part, l'huile a une forte teneur en composés azotés qui ne sont pas to d'origine phosphatidique car l'azote apporté par les phosphatides ne représente q les 2/3 de celui existant dans l'huile totale. Le reliquat ne vient pas d'une précip tation incomplète des phosphatides puisque le phosphore de l'huile totale équiva juste à celui des phosphatides; il est d'ailleurs en quantité à peu près équivalente celle rencontrée dans les céphalines et lécithines communes alors que l'azote est proportion double : 2 atomes pour 1 de phosphore. Les phosphatides sont moins ins turés que les « graisses neutres » (*). Ces deux faits ont été également trouvés ch l'églefin par LOVERN & OLLEY dans un travail dont nous avons eu connaissance qua la partie expérimentale de ce travail était achevée.

Huile extraite de morue salée.

Ayant reconnu les caractères de l'huile musculaire de morue fraîche, voyo ce qu'ils deviennent quand le poisson est salé. S'il se forme des dérivés d'oxydati qui se combinent avec les protéines, le produit obtenu peut soit se dissoudre avec l

(*) Graisse neutre désigne ici la fraction restant après isolement des phosphatides. Elle est co tituée essentiellement de triglycérides qui sont neutres alors que les phosphatides gardent libres un ra cal — OH de PO_4H_3 et un — NH_2 de l'amine-alcool.

res lipides dans les solvants usuels des graisses, soit être retenu par les protéines, vant la méthode d'extraction.

L'une des méthodes d'extraction qui peut être appliquée aux combinaisons ido-protidiques stables des tissus vivants comporte une hydrolyse acide avant épuinent par un mélange éther-ligroïne. Etant donné que la liaison aldiminique supsée est décomposable par les acides, cette méthode doit donner la teneur totale en le et ses résultats ont été adoptés comme référence.

Les autres extractions ont consisté à agiter à température ordinaire de la mo- pulpée et séchée sur sulfate de sodium avec un solvant tel que : cyclohexane, roïne, éther, chloroforme, trichloréthylène ou acétone.

20 g de morue broyée avec un poids égal de sulfate de sodium sec ont été épui- 4 fois par solvant après un repos de 24 h : 75 ml agité 1 h — 50 ml en contact uit, agité 1/2 heure — 50 ml agité 1 h, répété 2 fois. Les solutions décantées filtre après chaque opération ont été réunies et distillées à sec au bain-marie sous e. L'huile reprise aussitôt par la ligroïne pour être transvasée en flacon taré, a pesée après élimination complète du second solvant sous vide poussé.

L'emploi d'un 2e solvant destiné à séparer de l'huile les constituants non lipiues entraînés était indispensable avec les solvants miscibles à l'eau : éther et acée qui retiennent du sulfate de sodium et de l'eau en quantité importante. Le solvant a été la ligroïne, ou le cyclohexane quand la ligroïne avait servi en prère extraction.

Les solutions aqueuses restant après distillation de l'acétone ont dû être épuisées is fois à la ligroïne dans un décanteur alors que pour tous les autres solvants une rise dans le ballon de distillation n'a laissé qu'un résidu cristallisé blanc infime.

Le mode opératoire a été éprouvé quant à l'efficacité de l'épuisement et à sa roductibilité.

Un échantillon dont l'extraction en double à l'éther avait donné 115,5 à 111,0 mg uile a cédé 3,0 et 4,8 mg à la 5e extraction; la même opération avec le chloroe a donné 10,0 mg pour 120,7 mg extrait tout d'abord. Le déficit est sensible dans dernier cas mais il a semblé qu'un rinçage de la matière par une petite quantité solvant après la 4e extraction suffisait à ramener la perte dans des limites accepes.

Les extractions simultanées d'un même échantillon par un solvant déterminé nent d'ailleurs des résultats bien concordants :

ligroïne	éther	acétone		trichloréthylène
		I	II	
48	114,5	164.5	174.5	77.0
50	115.8	165.5	174.5	77.2
		166.0	174.0	

Ils ne sont malheureusement pas aussi reproductibles d'un jour à l'autre et écarts de 5 mg et plus sont courants. Il en a été tenu compte dans la suite soit prenant la moyenne de plusieurs opérations semblables soit en menant de front extractions destinées à comparer des morues de teintes différentes.

Les quelques résultats énoncés et les moyennes ci-dessous indiquent que le *s de graisse extraite* augmente comme la polarité du solvant. Les écarts d'un exe à l'autre peuvent être du simple au quadruple :

cyclohexane	44 mg	éther	118 mg
ligroïne	45	chloroforme	140
trichloréthylène	76	acétone	170

La graisse extraite après hydrolyse acide a été de 150,9 et 151,5 mg, c'est-à-dire rieure à l'extractible par solvant, exception faite de l'extrait acétonique qui est au raire plus élevé.

Cette graisse est fortement hydrolysée : les extraits acétoniques renferment d 45 à 70 % (exceptionnellement 85 %) d'acides gras libres dont les chaînes sont ra courcies par rapport à celles des acides de l'huile musculaire fraîche; leur poids mol culaire moyen est seulement de l'ordre de 300.

Les extraits diffèrent non seulement par leur poids, mais par leur compositio C'est ainsi que les extraits éthérés contiennent de 0,5 à 21 millimolécules d'*azo* pour 100 g, un extrait chloroformique 43 mM et les extraits acétoniques de 28 à 60 mM toutes valeurs très inférieures à celles trouvées dans l'huile musculaire fraîche. L déficience en azote des extraits dépasse celle qui pourrait résulter de l'extraction in complète de la graisse (phospholipides compris) par les solvants puisqu'elle affec même l'extrait acétonique qui pèse 11 % de plus que la graisse totale.

Une explication de ce phénomène a été trouvée dans l'expérience qui est relaté à la suite (cf. : page 268).

La liaison des composés azotés dans les extraits acétoniques est stable à l'hydro lyse chlorhydrique ménagée à chaud : le chauffage de la solution acétonique avec 2 n ClH N soit à l'ébullition pendant 1/4 h sous pression normale, soit pendant la distill tion sous vide n'a pas modifié le poids de graisse qui peut être repris par le 2e so vant. La teneur en azote de l'huile qui a subi l'hydrolyse a même été un peu plus él vée que celle des 2 huiles témoins non traitées par ClH; la solution aqueuse résiduel après reprise par le 2e solvant contenait pratiquement autant d'azote dans tous les ca soit 0,8 mM. Le phosphore n'ayant pas été dosé ici, il n'est pas possible de savoir l'azote est d'origine phosphatidique; la résistance relative de ses combinaisons à l'hy drolyse acide est incompatible avec une liaison aldiminique.

Quant aux ***indices d'iode*** des divers extraits, ils s'échelonnent selon le solvan entre 90 et 200, moyennes trouvées respectivement dans les extraits ligroïniques e acétoniques. Ils classent les solvants dans le même ordre que les poids extraits.

Les fluctuations d'indice entre extraits obtenu avec un même solvant sur un matière première donnée atteignent 20 et 30 points ce qui indique l'indétermination d leur composition. La mesure est d'ailleurs délicate spécialement dans les extraits ac toniques par suite de la fugacité du virage qui rétrograde très rapidement comme arrive avec des graisses peroxydées. Le fait a persisté lorsque l'ensemble des opéra tions de distillation et des reprises par solvant fut conduit en présence d'une trace d tocophérol et sous courant d'azote afin d'éviter la formation de peroxyde au cours d la manipulation de ces graisses dont l'oxydation à l'air est décelable en 5 à 10 min. ave une balance sensible au 1/10 mg.

La similitude de classement des solvants par rapport au poids de l'extrait, à s teneur en azote ou à son indice d'iode indique d'une part une corrélation entre ce grandeurs, d'autre part une action sélective des solvants, analogue à celle bien connu de la ligroïne et de l'éther vis-à-vis des chaînes aliphatiques hydroxylées ou à celle de éluants à polarité croissante employés en chromatographie d'absorption sur colonn

La ligroïne extrait une graisse faiblement insaturée, peu chargée en azote, repr sentant une fraction peu importante de la graisse totale, probablement celle qui e retenue le moins solidement à l'édifice cellulaire, tandis que l'acétone extrait un m lange de graisse et de composés azotés, supérieur au poids de la graisse totale et po sédant un « indice d'iode » plus élevé que l'huile musculaire de morue.

Relation entre le jaunissement et l'huile extraite de la morue.

Le pouvoir extractif de l'acétone et sa faculté d'entraînement des composés az tés relativement plus grande que celle des autres solvants l'ont désigné comme des plu aptes à dissoudre le complexe lipidoprotéique présumé responsable du jaunissemen Inversement le cyclohexane devait être le plus mauvais solvant. La ligroïne à pein plus extractive et beaucoup moins coûteuse lui a été préférée.

TABLEAU XLVI. — *Variations, en fonction de la teinte de la morue (**), du poids et des teneurs en azote et phosphore de la graisse extraite par divers solvants.*

N° des lots	Graisse totale extraite après hydrolyse par ClH						Extrait ligroïnique		Extrait acétonique				
	Poids						Poids		Poids				
	mg pour 20 g frais	g % mat. org. sec.	perdu après salage % (***)	Azote (mM) (% g) (*)	Phosphore (mM) (% g) (*)	N/P	mg pour 20 g frais	% graisse totale	mg pour 20 g frais	% graisse totale	Azote (mM) (% g) (*)	Phosphore (mM) (% g) (*)	N/P
M 6	186	3.85	41 %	4.0	1.1	3.6	27.2	14 %	152	82 %	20.2	2.7	7.5
M 7	221	4.55	30 %	3.8	1.2	3.2	24.0	11 %	176.5	80 %	5.8	3.0	1.9
M 5	214	4.63	29 %	3.4	0.87	3.9	29.2	14 %	163.3	76,5 %	26.6	12.8	2.1
M 3	171	3.60	44 %	1.8	1.5	1.2	36.5	21 %	147.9	86 %	30.4	8.7	3.5
M 4	164	3.38	48 %	3.0	0.7	4.3	43.7	27 %	169.0	103 %	24.5	5.1	4.8
M 2	158	2.82	57 %	2.5	0.72	3.5	73.5	47 %	205.7	130 %	29.6	6.2	4.8

(*) mM % g = millimolécule pour 100 g.

(**) Au moment du traitement, la teinte des échantillons était plus foncée en allant de **M 6** à **M 2** comme suit : **6 # 7 < 5 # 3 < 4 # 2.**

(***) Teneur en graisse de la morue fraîche en g pour 100 g matière sèche = 6,5 g.

Les essais ont porté sur des fragments superficiels de morues choisies dans le lots du « Minerva » (2 à 3 par lots) environ 7 mois après leur préparation de façon à former une gradation approximative de teintes. Le poids de graisse extraite, les teneur en azote et en phosphore sont inscrits dans le tableau XLVI en fonction de la teint (teinte fonçant de haut en bas).

Les caractéristiques des graisses varient selon le solvant employé comme dan l'essai précédent, bien que le poids de graisse extraite par l'acétone soit ici presqu toujours inférieur à celui obtenu après hydrolyse acide. Celui extrait par la ligroïn reste relativement très faible, 11 à 47 pour 100 de la graisse totale.

Plus la teinte est foncée, plus le poids extrait par l'un comme par l'autre de solvants est élevé. La progression qui est moins nette dans la série acétonique appa raît en considérant les valeurs rapportées à la graisse totale au lieu des valeurs abso lues.

La graisse totale, elle-même, calculée pour 100 g matière organique sèche es toujours inférieure à celle du muscle frais rapporté à la même base. La perte attein 29 à 57 % selon les échantillons et augmente comme leur jaunissement à une excep tion près. Etant donné que les teneurs en azote et en phosphore des graisses totale sont de l'ordre de 1/100 de celle du muscle frais la perte doit porter surtout sur le phospholipides dont la solubilité dans l'eau facilite l'entraînement par le suc cellulair exsudé. L'azote et le phosphore restant sont d'ailleurs dans un rapport voisin de celu trouvé dans l'huile musculaire fraîche sauf dans un cas. La disparition partielle de phospholipides qui sont les antioxydants naturels des graisses expose cette huile déjà fragile du fait de l'hydrolyse partielle de ses glycérides à une oxydation précoce e intense.

Les extraits acétoniques manifestent une pauvreté en phosphore similaire à cell de la graisse totale, mais le rapport N/P atteint des valeurs sensiblement plus élevées il croît avec la teinte des échantillons. L'azote restant dans la solution aqueuse es compris entre 2,5 et 5 mM pour 100 g de chair traitée : il paraît indépendant de l teinte.

Les dosages d'azote et de phosphore qui n'ont pu être faits dans les extrait ligroïniques en raison de leur poids infime ont révélé des relations analogues lorsqu'ils ont été exécutés sur des extraits venant d'églefin (salé) espèce très voisine de la mo rue, mais qui devient habituellement plus jaune. Les échantillons qui dataient d'un an environ, avaient pratiquement tous la même teinte. L'expérience visait à déterminer l différence de comportement des couches superficielles et profondes résultant de leu différence de teinte, en même temps qu'elle cherchait à étendre les investigations à une deuxième espèce.

Les résultats sont ici plus réguliers (cf. tableau XLVII) en raison du prélève ment des fractions comparées sur les mêmes animaux, ce qui réduit les erreurs due aux différences de composition individuelle rencontrées à l'intérieur des autres lots.

La proportion de la graisse totale extraite de l'églefin par la ligroïne ou l'acé tone a été plus grande que celle retirée de la morue par les mêmes solvants.

Les poids des extraits obtenus à partir de la surface sont régulièrement plus fai bles que ceux venant du muscle sous-jacent; leur teneur en phosphore est également plus faible.

Ces deux faits sont en accord avec la disparition des phospholipides déjà men tionnée qui doit logiquement être plus élevée dans la zone superficielle soumise à un exsudation plus intense.

Le rapport N/P est presque constamment plus élevé dans la zone superficiell plus jaune, de même que dans la série précédente il était plus fort quand le jaunisse ment était plus accusé. Il est particulièrement élevé dans les extraits acétoniques.

Il dépasse la plupart du temps largement celui de l'huile musculaire fraîche, c qui implique que des matières azotées autres que celles des phospholipides sont liée à la graisse. Ces matières viennent sucharger les extraits de sorte que leur poids et l rapport N/P croissent à peu près simultanément : l'un et l'autre augmentent comm

TABLEAU XLVII. — *Variation du poids et des teneurs en azote et phosphore de la graisse extraite par divers solvants du muscle superficiel ou profond d'églefin salé.*

N° DES LOTS	GRAISSE TOTALE EXTRAITE APRÈS ClH	EXTRAIT LIGROÏNIQUE					EXTRAIT ACÉTONIQUE				
		POIDS		Azote (mM) (% g)	Phosphore (mM) (% g)	N/P	POIDS		Azote (mM) (% g)	Phosphore (mM) (% g)	N/P
		mg	% graisse totale				mg	% graisse totale			
M 6 *S*		48.0	35.2 %	7.0	1.04	6.7	177.6	130 %		0.9	
P	136.4	53.8	39.4 %	15.5	1.5	10.5	175.5	128 %	14.5	2.1	6.9
M 5 *S*		57.1	33.5 %	11.0	3.1	3.5	177.9	104 %	11.9	1.0	11.8
P	170.4	68.7	40.3 %	12.9	4.4	2.9	189	111 %	12.4	1.2	10.2
M 4 *S*		50.7	34.2 %	13.7	2.7	5.6	167.5	113 %	18.9	1.7	11.3
P	148.0	62.8	42.4 %	15.4	3.2	4.8	175.4	118 %	12.9	3.1	4.1

le jaunissement. La différence signalée dans les pourcentages de graisse extraite soi des morues, soit des églefins par un solvant donné peut n'avoir pas d'autre origin que le développement plus grand de la réaction brune dans les seconds.

En bref, il ressort de ces deux séries d'extractions que :

1°) Le muscle perd au cours du salage une partie de sa graisse, constituée prin cipalement de phospholipides.

2°) Les solvants extraient une graisse contenant des matières azotées autres qu les phospholipides; l'acétone qui dissout des corps hydrosolubles aussi bien que lipo solubles grâce à sa miscibilité avec l'eau, extrait une graisse plus chargée en azote qu la ligroïne solvant spécifique des lipides.

3° La teneur en azote non phospholipidique est d'autant plus forte que le jau nissement est plus accusé, ce qui entraîne une augmentation des poids de la matière extraite par un solvant donné.

Si la combinaison graisse substance azotée se fait par l'intermédiaire des déri vés d'oxydation des graisses, elle sera plus intense avec les graisses les plus oxyda bles, possédant les indices d'iode les plus forts. Effectivement les indices d'iode des ex traits ligroïniques sont restés faibles tandis que ceux des extraits acétoniques corres pondent à une teneur en acides gras insaturés bien supérieure et s'approchent de l'in dice de l'huile musculaire fraîche (cf. tableau XLVIII). En supposant qu'ils puissent être rapportés à la graisse exempte de substances étrangères et que l'iode se soit addi tionné uniquement sur les doubles liaisons lipidiques, les indices seraient ceux d'une graisse extraordinairement oxydable. Les indices sont plus élevés encore dans les extraits acétoniques d'églefin qui ont été le siège d'un brunissement plus intense; leur valeur un peu moins forte dans l'extrait superficiel reflète sans doute son adultération plus grande par les matières azotées.

L'insaturation maximum se rencontre donc bien dans les extraits qui viennent des poissons les plus jaunis.

TABLEAU XLVIII. — *Indices d'iode des extraits ligroïniques et acétoniques de morue et d'églefin salé.*

N° DES LOTS	MORUE		EGLEFIN	
			Extrait acétonique	
	Extrait ligroïnique	Extrait acétonique	*S*	*P*
M 6	113,0	155,2	226,8	235,9
M 7	100,1	178,4		
M 5	139,4	158,8	201,2	224,9
M 3	137,6	160,1		
M 4	124,4	151	202,9	230,6
M 2		136,9		

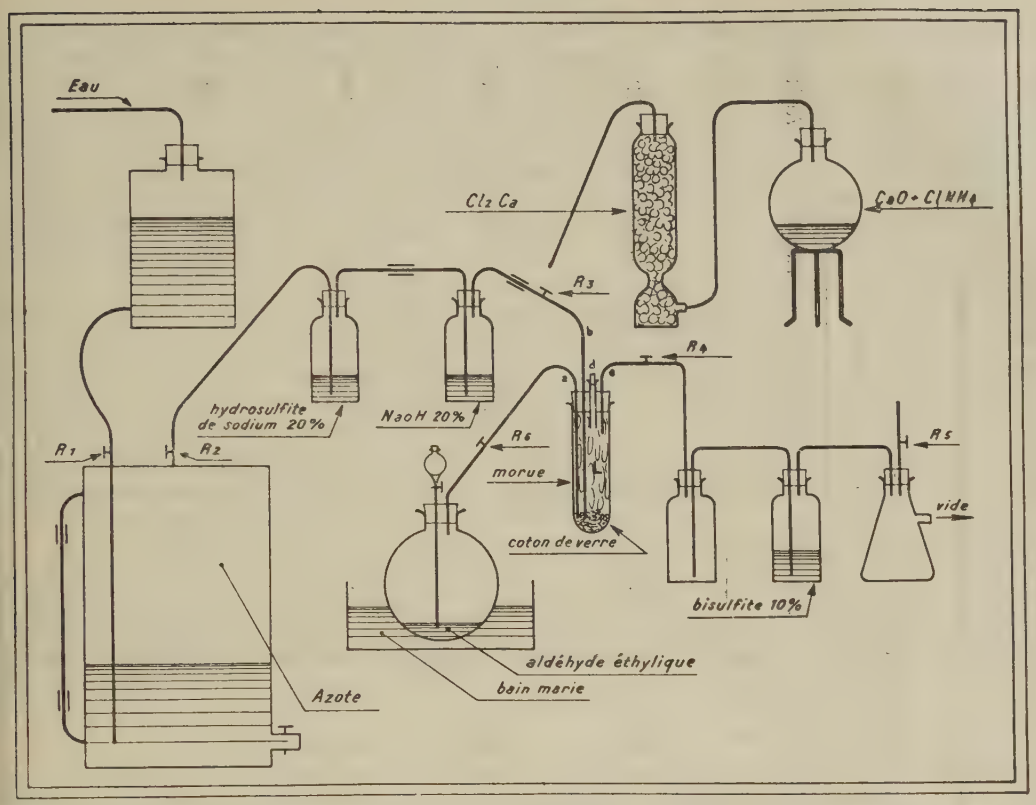


FIG. 45. - *Appareil de traitement de la morue pulpée, par un courant d'aldéhyde éthylique.*

Un essai a été entrepris pour libérer la graisse de la combinaison dans laquelle le est engagée en lui substituant un agent de brunissement plus actif tel que l'aldéde éthylique.

Des échantillons pulpés de morues prélevées dans les lots **M 12, 6, 5** et **4** (ordre s colorations croissantes) gardés à température voisine de 15°C depuis leur salage mois environ) ont été traités à température ambiante par un courant d'aldéhyde zeux; ils furent soumis avant et après traitement à des extractions semblables à lles qui viennent d'être décrites.

chnique.

100 g environ furent mis sans tassement dans un tube laboratoire (L) de capaé juste suffisante, muni à la partie supérieure de 4 tubulures : une arrivée d'aldéde gazeux (a), une arrivée d'azote (b), une évacuation de gaz (c), un orifice de arge (d) (figure 45). La circulation gazeuse était assurée à la fois par pression, et r aspiration à la trompe à eau.

L'appareil chargé était vidé d'air, puis traversé par un courant d'aldéhyde de rre de 1 cm^3/sec. pendant 30 min. La chair se décolorait légèrement pendant les premières minutes puis se teintait progressivement de jaune, d'orange, puis de brun gé. Elle était laissée en atmosphère aldéhydique pendant 3 h 30. La majeure parde l'aldéhyde libre était alors évacuée par alternance de mise sous vide et de baage par l'azote (15 min) (répété 3 fois); le reste était transformé en aldimine par courant d'ammoniac sec dont l'excès était chassé par de l'azote. La morue répardans de grands couvercles de Petri était privée de NH_3 résiduel en l'abandonnant h. dans une enceinte close en présence de SO_4H_2 concentré exempt de SO_2.

TABLEAU XLIX. — *Poids de graisse extraite par différents solvants à température ambiante de morue salée traitée ou non par l'aldéhyde éthylique* (résultats exprimés % graisse totale, c'est-à-dire extraite après hydrolyse acide).

N° DES LOTS	NON TRAITÉE				TRAITÉE			
	mg GRAISSE TOTALE EXTRAITE APRÈS HYDROLYSE	EXTRAIT POUR 100 GRAISSE TOTALE PAR						
		Ligroïne (*)	moyenne	Acétone	Ligroïne	Trichloréthylène	Ether	Acétone
M 12	160.6	28.9 27.6	28.3	70.3	21		74.0	72.7
M 6	185.6	29.3 28.5	28.9	75.2	19.5	31.2	45.6	71.5
M 5	159.8	36.8 34.0	35.4	96	25.7	43.8	51.5	90.5
M 4	170.6	32.0 33.3	32.6	79	22.1	45	52.3	52

(*) Extraction faite en double pour vérifier la reproductibilité des essais.

Ces dispositions avaient été prises afin d'éviter les réactions secondaires éventuelles dues à l'acide acétique ou à l'ammoniaque.

Les graisses ont été extraites par la ligroïne, le trichloréthylène, l'éther ou l'acétone à partir d'un mélange à poids égal de morue et de sulfate de sodium anhydre préparé depuis 24 h. L'extrait était purifié par reprise à la ligroïne (ou le cyclohexane lorsque le premier solvant était la ligroïne), filtration sous vide et triple lavage de la solution ligroïnique : eau, ClH à 1 % et eau, afin d'éliminer l'albumine éventuellement entraînée. La graisse a été maintenue constamment sous azote en dehors des passages en ampoule à décanter.

Les poids de graisse extraite de 20 g de morue, exprimés par rapport à l'extractible après hydrolyse acide sont portés dans le tableau XLIX.

La hiérarchie des solvants d'après leur capacité d'extraction reste toujours la même aussi bien dans la série témoin que dans les essais. Le poids extrait des témoins par un solvant donné augmente à peu près comme le jaunissement; la comparaison après traitement serait sans signification.

Contrairement à l'attente, il n'y a pas augmentation du taux d'extraction, consécutive à la substitution supposée de l'aldéhyde aux graisses : chaque solvant extrait moins de graisse de l'échantillon traité que du témoin.

Les teneurs en azote et phosphore sont basses particulièrement dans les extraits acétoniques; dans les extraits ligroïniques au contraire elles dépassent nettement celles du témoin. Malgré cette divergence peu explicable, il ressort que les graisses demeurées extractibles lorsque les radicaux des protéines aptes à donner la réaction de Maillard ont été saturés par l'éthanal sont formés de lipides presque dépourvus de phospholipides et de substances azotées étrangères. La disparition de celles-ci est in-

TABLEAU L. — *Teneurs en azote et phosphore des graisses extraites à température ambiante par différents solvants de morue salée traitée ou non par l'aldéhyde éthylique* (résultats exprimés en millimolécules pour 100 g).

N° DES LOTS		Non traitée		Traitée			
		Ligroïne	Acétone	Ligroïne	Trichloréthylène	Ether	Acétone
M 12	N	7.5	23.0	22.0		6.4	3.4
	P	0	4.4	1.6		0.25	2.6
	N/P		5.2	13.8		25.6	1.3
M 6	N	9.8	9.5	9.2	7.6	13.0	1.5
	P	0	2.9	2.8	1.1	0	0.75
	N/P		3.3	3.3	7.4		2.0
M 5	N	3.5	15.4	10.9	6.5	10.3	3.1
	P	0	2.7	2.3	1	0	0.9
	N/P		5.8	4.7	6.5		3.4
M 4	N	9.3	15.1	10.0		5.8	3.6
	P	0	2.4	2.7		0	0
	N/P		6.3	3.7			

suffisante pour causer une perte de poids, aussi sensible que celle enregistrée entre essais et témoins dans plusieurs extraits, ce qui indique une rétention accrue des lipides dans la masse protéique. Autrement dit, les graisses extraites du témoin entraînent des matières azotées alors que dans le produit traité, les matières azotées retiennent des graisses. Cette alternance de comportement accroît la probabilité d'existence du complexe lipido-protéique qui suit le sort de l'un ou l'autre de ses constituants selon les conditions. La rétention de ce complexe parmi les protéines après traitement par l'éthanal peut résulter de la création d'un réseau de ponts intermoléculaires [cf. MOHAMMAD & col. (115)] qui le rendent inaccessible aux solvants.

V. — REPRODUCTION ARTIFICIELLE DE LA REACTION BRUNE AU LABORATOIRE

La formation d'un complexe lipido-protéique coloré a été tentée à partir de quelques acides aminés : lysine, arginine, histidine (chlorhydrate), tryptophane et tyrosine auxquels fut additionnée de l'huile, totale ou privée de phosphatides, extraite de muscle de morue gardé sous alcool comme il a été dit.

Une vingtaine de mg de l'un de ces acides aminés ou du mélange des 5 ont été placés dans de petits tubes à essai et humectés d'eau avant de recevoir 1 à 2 mg d'huile en solution ligroïnique ou un volume égal de ligroïne dans le cas des témoins. Les tubes furent chauffés au bain-marie 1 h. à 35°, puis 1 h. 1/2 à 60°, puis abandonnés 1 nuit sur la tablette d'un radiateur.

24 h. après le début de l'essai, le brunissement était perceptible par comparaison avec les témoins. Le plus marqué était obtenu avec le tryptophane. Le mélange des 5 acides était devenu plus foncé que l'un quelconque d'entre eux. Il y a donc possibilité de développement d'une coloration brune par réaction de la graisse de morue avec les acides aminés.

Les graisses neutres ont causé un brunissement plus intense que l'huile totale ce qui est en accord avec les observations faites dans la morue où le jaunissement se manifeste le mieux quand la perte de phosphatides est la plus grande, c'est-à-dire quand les lipides sont le plus oxydables.

Vu le rôle attribué à l'oxydation dans la réaction brune, la question se pose de savoir si les conditions favorables à l'oxydation des graisses coïncident avec celles qui déterminent le jaunissement maximum.

On sait que toute oxydation peut être considérée comme la perte d'un électron par un élément au profit d'un autre : le premier devenant plus électro positif s'oxyde, le second qui devient plus électro négatif est réduit, c'est-à-dire que l'oxydation ne peut être conçue indépendamment de la réduction. L'échange d'électron entre réducteur et oxydant crée une différence de potentiel appelée potentiel d'oxydo-réduction du système.

Si un système dont le potentiel oxydo-réducteur est élevé se trouve en présence d'un autre système de potentiel inférieur au sien, la forme oxydée du premier système tendra à céder des électrons qui seront captés préférentiellement par la forme réduite du 2nd de sorte que le système ayant un potentiel inférieur sera oxydé. Une telle réaction même limitée à quelques molécules peut amorcer l'oxydation de graisses à nombreuses doubles liaisons comme celles-ci qui sont facilement autoxydables.

La présence d'une très forte concentration de chlorure est favorable à l'oxydation en raison de l'abondance des ions Cl^- qui, au pH de 6,3 à 6,5 où se trouve la morue salée donnent un équilibre oxydo-réducteur avec ClOH selon le schéma :

$$Cl^- \rightarrow Cl^+ + 2e$$
$$Cl^+ + H_2O \rightarrow ClOH + H^+$$
$$\overline{Cl^- + H_2O \rightarrow ClOH + H + e}$$

L'électron libéré qui ne peut rester sous forme de particule indépendante sera capté par les éléments aptes à le recevoir tel que l'hydrogène labile, fixé au carbone en α d'une liaison éthylénique conjuguée dans une chaîne d'acides gras. La chaîne aliphatique ainsi activée deviendra capable de fixer l'oxygène en donnant des hydropéroxydes ou des peroxydes instables qui engendreront par leur rupture des atomes d'oxygène activé, propagateurs de l'oxydation en chaîne.

Mais toutes les molécules dont l'édifice forme la chair de morue sont également baignées par la solution saturée de ClNa et celles qui sont localisées à la surface du muscle sont le siège d'un brunissement beaucoup plus marqué. Le contact avec l'air peut être invoqué mais s'il était seul responsable, le jaunissement ne serait évité que par l'isolement du tissu au moyen d'une couche minérale (phosphates) ou le ralentissement de l'oxydation par la réfrigération. Or il peut être également inhibé en retardant convenablement le salage ce qui évoque plutôt l'idée d'un vieillissement souhaitable du tissu.

Les premières transformations biochimiques *post mortem* comprennent la dégradation du glycogène en sucres dont l'influence a déjà été discutée et jugée peu déterminante.

Très peu de temps après, commence la réduction de l'oxyde de triméthylamine à l'état de triméthylamine sous l'action des bactéries anaérobies facultatifs qui constituent une fraction importante de la flore naturelle du poisson. Ces deux corps forment un système oxydoréducteur irréversible dont le potentiel décroît au fur et à mesure du développement de l'altération; un tel système est de ceux qui peuvent influer sur l'oxydation des graisses.

La variation de son potentiel d'oxydo-réduction en fonction des proportions de formes oxydées et réduites a été établie avec des solutions 1/10 moléculaires de base et d'oxyde dans une solution tampon pH = 7 ($PO_4KH_2 - PO_4Na_2H$).

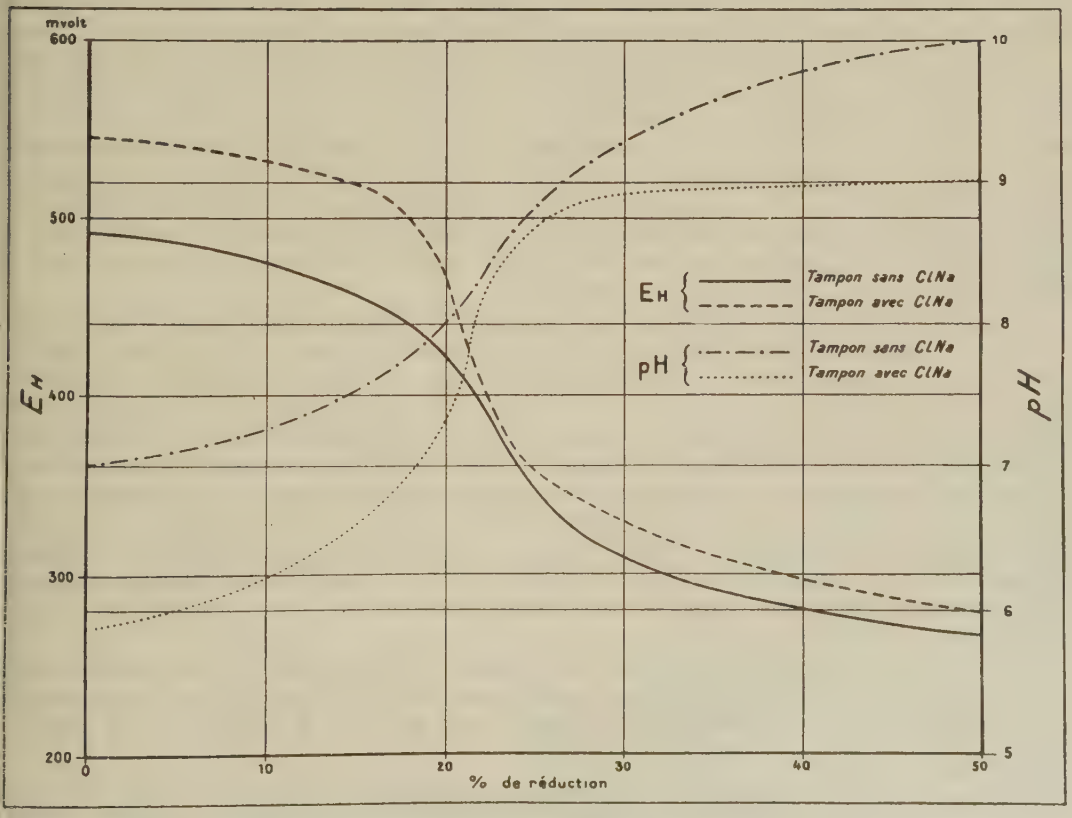


Fig. 46. - *Potentiel d'oxydo-réduction du système $(CH_3)_3NO$-$(CH_3)_3N$ à la concentration 0,1 M dans une solution tampon pH = 7 (PO_4KH_2-PO_4Na_2H) saturée ou non de ClNa, d'après le pourcentage de réduction.*

La courbe de Eh en fonction du pourcentage de réduction du système (graphique 46) n'a pas l'allure classique du fait que l'addition de triméthylamine augmente sans cesse le pH du milieu. Quand la teneur en $(CH_3)_3N$ atteint environ 10 % de la somme (base + oxyde) la capacité tampon de la solution solvante est dépassée, le pH monte brusquement de 8,0 à 9,0 ce qui entraîne une chute de Eh de 0,450 volt au-dessous de 0,350 volt; le point d'inflexion est à Eh = 0,386 v, $(CH_3)_3N$ = 23,2 % (*).

La production de triméthylamine dans le muscle de poisson en voie d'altération affecte de même le pH et par conséquent Eh, bien que le fort pouvoir tampon du milieu amortisse davantage le virage.

La dissolution de ClNa jusqu'à saturation dans les solutions de base et d'oxyde abaisse le pH de sorte que Eh correspondant à un même pourcentage de réduction est plus élevé. La courbe présente les mêmes accidents mais elle est décalée : le point d'inflexion est à $(CH_3)_3N$ = 20,4 %, Eh = 0,428. L'addition de ClNa a donc pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydo-réduction de la solution aqueuse qui devient ainsi plus oxydante vis-à-vis de la phase huileuse.

L'influence de ClNa et de l'oxyde de triméthylamine, associé ou non à la triméthylamine, sur le brunissement des acides aminés en présence d'huile musculaire de morue a été recherchée expérimentalement. 0,2 mM de lysine, arginine, histidine, tryptophane ou tyrosine ont été mis indépendamment en contact dans de petits tubes à essais ouverts avec l'un des 11 groupes de réactifs, définis ci-après sous les numéros 0 à 10 (cf. page 275). A chacune de ces 11 séries de 5 tubes a été joint un tube exempt d'acide aminé faisant office de témoin. 2 témoins supplémentaires étaient constitués par les solutions de triméthylamine ou d'oxyde dilués au 1/3 dans le tampon saturé de ClNa. Après 17 h d'incubation à 37°C les résultats ont été les suivants :

Les séries 0, 1 et 10 (exemptes de graisse) ainsi que les 2 témoins supplémentaires ne se sont pas colorées sauf avec la lysine qui est devenue légèrement bistre.

D'une manière générale, le tryptophane a le plus jauni, puis l'histidine, la lysine et l'arginine; la tyrosine s'est à peine colorée. Les brunissements les plus caractérisés du tryptophane et de l'histidine ont été accompagnés d'une production de mousses (séries 4, 5, 6, 7 et 8). L'huile ne se séparait plus en phase distincte de la saumure quand les tubes contenant les acides aminés étaient laissés au repos après une légère agitation. Cette augmentation de la miscibilité de l'huile dans l'eau était à attendre après réaction avec les acides aminés. Comme précédemment les graisses neutres ont conféré aux acides aminés des teintes plus foncées que la graisse totale qui était cependant la moins claire à l'origine.

L'addition de ClNa n'a causé de changement sensible qu'avec le tryptophane.

Par contre, celle de l'oxyde de triméthylamine a toujours provoqué une augmentation du brunissement. La triméthylamine n'a atténué l'action de l'oxyde qu'à raison de 0,2 ml 0,002 M pour 0,1 ml oxyde 0,02 M ce qui équivaut à 16 % de réduction environ et provoque une certaine chute de Eh; 0,1 ml $(CH_3)_3N$ 0,002 M correspondant à 9 % de réduction ne modifie notablement ni Eh, ni le brunissement. La coloration due à l'oxyde et l'atténuation par $(CH_3)_3N$ sont plus sensibles quand le solvant est l'eau pure. Ce fait contraire à ce que laissaient prévoir les courbes théoriques peut être dû aux phosphates acides de la solution tampon qui inhibent partiellement l'oxydation. Quoi qu'il en soit la double action de l'oxyde et de la base sur le brunissement résultant du contact des acides aminés avec l'huile musculaire de morue permet de conclure :

1°) que les dérivés d'oxydation des graisses sont les agents du brunissement.

2°) que le jaunissement de la morue salée est lié à l'évolution du système oxyde de triméthylamine — triméthylamine dans le muscle, donc à l'altération du muscle.

(*) Eh a été mesuré avec un couple d'électrodes : calomel-platine, pH avec un couple calomel-électrode de verre. Celle-ci ne convient pas aux mesures de pH voisin de 10 mais les proportions relatives de triméthylamine et d'oxyde existant normalement dans la morue salée correspondent à la région antérieure de la courbe.

Substances mises en œuvre (*)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ligroïne		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Graisse totale (3,38 mg)			+		+	+	+	+	+	+	
Graisse neutre (3,15 mg)				+							
Aldéhyde éthylique au 1/500 dans la ligroïne											0.5
H_2O									0.1		0.3
$Cl(CH_3)_3NOH$ $\frac{M}{50}$									0.1	0.1	
$(CH_3)_3N$ $\frac{M}{500}$									0.1	0.2	
Solution tampon pH = 7 (PO_4KH_2 1/15 M + PO_4Na_2H 1/15 M) saturé de ClNa	0.3	0.3			0.3	0.2	0.1				
$Cl(CH_3)_3NOH$ $\frac{M}{50}$ dans tampon pH = 7 saturé ClNa						0.1	0.1	0.1			
$(CH_3)_3N$ $\frac{M}{500}$ dans tampon pH = 7 saturé ClNa							0.1	0.2			

(*) Les quantités indiquées sont celles employées par tubes : dans le cas des graisses elles sont notées entre parenthèses; dans le cas des solutions aqueuses elles sont inscrites en ml dans la colonne correspondant au tube.

Par comparaison avec la réaction de Maillard à base de glucides dans laquelle les premiers composés formés sont fluorescents (cf. 1re partie, chap. II), les produits de la réaction ont été examinés à la lumière de Wood. Mais ici la fluorescence propre de l'huile de poisson et des acides aminés tels que le tryptophane et la lysine ne permet pas de distinguer à l'œil celle d'un corps nouveau. C'est une diminution de la fluorescence qui a été constatée en cas de brunissement, spécialement avec le tryptophane qui a le mieux réagi.

Une autre analogie avec la réaction de Maillard fut recherchée dans le mécanisme de la réaction, mais en dépit de la production de mousses déjà mentionnée, ni décarboxylation, ni désamination n'ont pu être caractérisée lors du brunissement du tryptophane avec les moyens dont nous disposions. Rappelons que la participation à la réaction des radicaux $-NH_2$ des acides aminés est indiquée par leur disparition partielle dans les extraits alcooliques de morue jaunie.

Une dernière tentative fut de séparer à nouveau la graisse du complexe dans lequel elle avait été engagée. Le mélange de produit brun et de paillettes de tryptophane intactes fut homogénéisé et divisé en 2 fractions de 250 mg environ chacune. L'une fut traitée pendant 5 h. à température ambiante par 10 ml du mélange à volumes égaux d'éther et ligroïne; l'autre fut hydrolysée par 2 ml ClH 4 N pendant 1/2 h. au bain-marie bouillant avant d'être soumise à l'extraction par 10 ml des mêmes solvants.

Les solutions éthérées, décantées avec les précautions d'usage et distillées ont laissé un résidu graisseux correspondant respectivement à 3,99 et 5,86 pour 100 du produit mis en œuvre. La graisse n'est donc pas seulement mélangée au tryptophane dont elle pourrait être séparée par le simple usage de solvants appropriés aux lipides peroxydés. Elle forme avec lui une combinaison dont elle ne peut être complètement extraite qu'après une hydrolyse chlorhydrique.

En transposant dans le milieu complexe musculaire ce qui vient d'être reconnu sur le brunissement des acides aminés au moyen de produits purs ou purifiés, il devient possible d'expliquer que le jaunissement de la morue est moindre lorsque la pénétration du sel est suffisamment retardée, comme l'ont fait ressortir les observations et discussions des chapitres précédents.

Supposons qu'une morue soit salée avec un sel très fin et pur, immédiatement après avoir été tuée. Le sel en contact intime avec la chair se dissoudra facilement et atteindra rapidement la concentration critique de 9 % au delà de laquelle s'écoule le suc cellulaire chargé de matières azotées, de phosphatides, de sels minéraux, etc...

L'huile musculaire normalement insaturée, rendue plus oxydable par l'hydrolyse des glycérides et par la disparition de la protection naturelle exercée par les phospholipides, se trouve dispersée dans un milieu riche en ions Cl^-, catalyseurs d'oxydation, et dans lequel les radicaux triméthylammonium qui sont tous sous la forme oxydée, maintiennent le potentiel d'oxydo-réduction au niveau maximum du système. Si la température est un tant soit peu élevée, les conditions les plus favorables à l'oxydation de l'huile et par suite au jaunissement, sont réunies.

L'oxydation se poursuivra tant qu'une quantité suffisante de triméthylamine n'aura pas été produite pour abaisser Eh. Or la production de $(CH_3)_3N$ qui est due surtout aux bactéries est considérablement ralentie dès que la concentration en ClNa dépasse quelques %. C'est dire que le sel agit non seulement sur l'oxydation elle-même, mais qu'il empêche l'établissement de conditions modérant l'oxydation.

Si au contraire le sel est déposé tardivement sur le poisson, ou s'il n'y pénètre que lentement, les bactéries réduisant l'oxyde de triméthylamine auront suffisamment proliféré pour que leur enzyme respiratoire, la triméthylaminoxydase ait diffusé dans le muscle et y poursuive la réduction de $(CH_3)_3NO$. La teneur en triméthylamine pourra devenir assez élevée pour que le potentiel d'oxydo-réduction soit abaissé au point de ne plus permettre l'oxydation rapide de l'huile; le jaunissement n'apparaîtra

TABLEAU LI. — *Teneur en triméthylamine et oxyde de triméthylamine de morues salées depuis des temps variables (S et P = couches superficielles et profondes).*

		mg N pour 100 g chair		g N pour 100 g N total		mg N pour 100 g eau		% RÉDUCTION DU SYSTÈME
		$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3NO$	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3NO$	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3NO$	
A (3 à 4) (*)	*S*	7.26	86.38	0.159	1.900	14.34	170.6	7.75
	P	8.20	72.23	0.165	1.455	16.47	145.2	9.60
B (10 à 11)	*S*	11.72	105.55	0.285	2.281	22.1	176.9	11.12
	P	9.71	100.34	0.210	1.964	18.7	174.5	9.66
C (3 à 4)	*S*	11.33	81.26	0.254	1.825	21.5	154.2	12.24
	P	11.30	76.58	0.241	1.633	22.1	150.0	12.86
D (7 à 8)	*S*	12.59	58.44	0.281	1.305	24.7	114.8	17.72
	P	11.45	56.97	0.223	1.111	22.7	113.0	16.73
E (10 à 11)	*S*	19.39	68.95	0.356	1.278	41.4	147.3	21.95
	P	19.29	67.51	0.358	1.253	40.	139.9	22.23

(*) Les chiffres entre parenthèses indiquent la durée probable du salage, en mois, d'après les déclarations de l'entrepositaire.

alors que tardivement. Autrement dit le sel stabilise les tissus dans l'état où ils se trouvent au moment où il atteint la concentration critique.

Le rôle attribué à la triméthylamine et à son oxyde peut surprendre, étant donné leur solubilité qui les destine à être entraînés en majeure partie dans l'eau exsudée; une certaine quantité demeure cependant dans le muscle. Les mesures rapportées dans le tableau LI qui ont été effectuées dans des morues de taille moyenne salées à des époques différentes montrent que la concentration de l'oxyde dans la solution aqueuse qui imprègne le muscle fraîchement salé est proche de 0,02 M c'est-à-dire de l'ordre de celle qui est rencontrée dans les morues fraîches les plus petites et les moins bien pourvues [Shewan (139)].

Peu à peu l'oxyde se transforme en triméthylamine : le taux de réduction passe de 7 à 8 % vers le 3e ou 4e mois de salage, à 22 % après 10 à 11 mois (*). Dans le même temps la morue devient de plus en plus foncée.

La teneur soit en oxyde, soit en radicaux triméthylammonium est toujours plus élevée dans la zone superficielle que dans le muscle profond comme si l'oxyde de triméthylamine diffusait de l'intérieur vers la surface pour y être réduit en $(CH_3)_3N$ qui s'évapore ou retourne vers l'intérieur selon un processus analogue à celui reconnu par Dyer & coll. (42) dans le poisson frais. La réduction de l'oxyde de triméthylamine qui peut être couplée avec l'oxydation de l'huile se produirait donc dans la région musculaire où se développe le mieux le jaunissement.

Le fait que le jaunissement et la réduction de l'oxyde de triméthylamine évolue dans le même sens, en même temps, dans la même zone musculaire apporte un nouvel argument à la théorie qui attribue le jaunissement à une réaction entre les protéines et les dérivés d'oxydation de l'huile musculaire dont l'oxydation est conditionnée par la réduction de l'oxyde de triméthylamine. Une objection pourrait être opposée touchant les morues de grande taille qui contiennent plus d'oxyde que les petites (139) et restent généralement plus blanches, mais le temps relativement long nécessaire à la saturation en ClNa de leur muscle épais laisse place aux transformations biochimiques et échanges internes désirables.

Tout autre est le cas des églefins dont le jaunissement est toujours plus accusé que celui des morues. Leur teneur en oxyde de triméthylamine est en moyenne plus faible, leur teneur en graisse du même ordre. Ces graisses sont-elles plus oxydables ou la structure des protéines qui contiennent un peu plus d'acides diaminés et de tryptophane (tableau XI) permet-elle une réaction plus intense? Rien ne saurait être avancé sans un examen plus approfondi des tissus avant et après salage.

D'autres cas de jaunissements signalés au cours de l'étude des méthodes de travail et qui ne sont pas imputables à la pénétration trop rapide du sel trouvent une explication rationnelle par le jeu de la réaction protéines-huile oxydée en ce sens qu'ils sont observés lorsque l'oxydation superficielle du muscle est favorisée.

Tel est le jaunissement consécutif à un lavage insuffisant après tranchage : des matières comme l'huile de foie ou le sang demeurés à la surface du poison s'oxyderont à l'air et catalyseront l'oxydation de l'huile musculaire.

De même celui qui se déclare quand le saignement est défectueux peut résulter d'une activation de l'oxydation par les pigments respiratoires du sang subsistant dans la chair. Une réaction semblable est signalée chez *Clupea palasii* d'où Khan (86) a pu isoler une lipoxydase inactive à l'état pur mais activée par l'hémoglobine de hareng et d'autres transporteurs d'hydrogène.

(*) L'anomalie présentée par l'échantillon B tient peut-être à l'appréciation très approximative de la durée de salage qui peut-être faite après l'entrée en atelier où des lots de provenance différente ne sont pas toujours bien séparés et facilement identifiables. Dans toutes les séries de mesures où il a été inclus l'échantilon B s'est comporté comme s'il datait de la même époque que A.

La même activation de l'oxydation est à craindre, lorque la morue est conser-ée en bac dans sa propre saumure : toutes les souillures superficielles tendent à s'y issoudre et à venir contaminer le poisson qu'elle baigne. Le pompage de cette sau-ure constitue un lavage spontané qui ne peut que faciliter la conservation de la mo-ue. Une saumure neuve peut lui être substituée afin d'empêcher la croissance du rouge » si la température d'entreposage est élevée.

Enfin, le jaunissement dû au contact prolongé du « prélard » peut encore être é à une réaction du même type puisque le chanvre est partiellement formé de pec-cellulose et lignocelluloses qui fournissent respectivement par hydrolyse acide de acide pectique et du furfural mêlé d'hydroxyfurfural, tous capables d'engendrer une action de Maillard.

En définitive, le jaunissement se présente comme une réaction intime des cons-uants musculaires de la morue sous l'effet d'une oxydation qui se produit en parti-lier sous l'action du sel. Il est donc inhérent à la nature de la chair de morue et au it qu'elle soit salée.

CONCLUSIONS

Le problème posé au début de ce travail était de déterminer les conditions et origine du jaunissement de la morue, ainsi que les méthodes propres à y remédier.

es occasions de jaunissement.

Le jaunissement de la morue salée qui est connu depuis longtemps a été observé particulier quand la température était trop élevée ou quand le sel utilisé était bien ir ou trop fin. Les travaux de TRESSLER, puis ceux de FILLON et de BOURY ont attiré ttention sur l'influence des impuretés salines : sulfates de calcium et magnésium, et lorure de magnésium qui se déposent normalement sur les tables saulnantes dans s cristaux de chlorure de sodium. BOURY avait proposé, pour réduire la fréquence du unissement, d'employer des sels dont la somme des teneurs en Ca^{++} et Mg^{++} soit mprise entre 0,3 et 0,6 g pour 100 g, mais le problème était trop complexe pour être mplètement résolu par ce simple choix.

Le jaunissement n'est d'ailleurs pas uniforme dans une cargaison salée entièrement avec le même sel. Les espèces voisines de la morue : églefin, colin, jaunissent plus elle, les morues de petite taille plus que les grandes, et des individus de même pèce, de même taille pêchés à la même saison, empilés côte à côte dans la cale ont rfois des teintes différentes.

La morue est plus jaune :

- quand elle est tranchée trop tôt après avoir été éviscérée, ce qui empêche l'écoulement complet du sang.
- quand elle est insuffisamment lavée du sang et des débris de viscères qui souillent sa surface après la préparation, notamment dans la région de la nuque.
- quand la pêche est riche, c'est-à-dire quand le salage a lieu en moyenne 3 à 4 h. après la mort, au lieu de 8 h. par temps de pêche normale.
- quand un excès de sel a été employé.
- quand la toile de chanvre brut nommée « prélard » est restée trop lontemps au contact de la morue.
- quand la température a été trop élevée dans les cales et surtout dans les entrepôts.
- enfin, sur la face des piles où l'aération est la plus grande.

Le jaunissement ne dépend donc pas seulement de la qualité du sel, mais aussi la nature de la chair salée et de la façon dont elle est traitée.

s constituants organiques de la morue intéressés par le jaunissement.

L'examen chimique des muscles de morue jaunie a montré que la coloration est irement liée au tissu et qu'elle est difficilement extractible par des solutions tamns entre pH = 3 et 8,2, ou des solvants miscibles à l'eau tels que les alcools éthyle et méthylique ou l'acétone. Il s'en suit que les constituants organiques essentiels muscle participent à la réaction.

Les glucides qui sont toujours en quantité très faible et disparaissent dans les mières heures qui suivent la mort, ne semblent pas en cause : lorsque leur teneur ns le muscle est diminuée par diffusion dans l'eau ou augmentée par macération s une solution sucrée, le jaunissement est à peine modifié dans quelques cas particiers où d'autres facteurs peuvent avoir agi simultanément.

Les protéines qui forment la masse de la chair de morue jaunissent en même temps qu'elles se dégradent. C'est ainsi que les morues les plus jaunes sont un peu moins digestibles, se réhydratent moins bien, contiennent plus d'acides aminés libres. Ces différences sont perceptibles aussi bien entre morues plus ou moins anciennement salées qu'entre la zone superficielle jaunie et la zone interne plus blanche. Il n'y a là cependant qu'une différence de degré et le jaunissement qui est plus visible à la surface, affecte en réalité le muscle entier tout comme la dissociation en acides aminés, le défaut de réhydratation et les autres manifestations de la dégradation protéique.

Les lipides qui représentent au plus 1 pour 100 de la chair de morue fraîche comprennent plus de 50 pour 100 de phospholipides qui sont presque complètement perdus au cours de l'exsudation massive qui se produit au salage. La graisse restante contient une forte proportion d'acides gras libres très insaturés comme le sont habituellement les graisses d'animaux marins. Les trois faits concourent à la rendre facilement oxydable.

Cette graisse est extraite plus ou moins difficilement par les solvants usuels : carbures aliphatiques ou cycliques, trichloréthylène, éther, chloroforme, acétone. Les poids extraits augmentent dans l'ordre indiqué et sont d'autant plus importants pour un solvant donné que la morue est plus jaune. En effet, en dépit de la reprise par un deuxième solvant, ils sont surchargés par des matières azotées n'appartenant pas aux phospholipides dont la présence est révélée par la variation du rapport $\frac{\text{azote}}{\text{phosphore}}$: il augmente quand la morue jaunit et peut devenir nettement supérieur à la valeur 3,2 déjà forte trouvée dans l'huile musculaire fraîche. Ce rapport $\frac{N}{P}$ atteint des valeurs encore plus élevées chez l'églefin salé, toujours plus jaune que la morue, surtout dans la zone plus foncée de la surface.

Ceci conduit à penser que les graisses extraites de morue jaunie contiennent un composé lipidoprotéique dissous par les solvants en même temps qu'elles. Un tel composé peut résulter de la combinaison de leurs dérivés d'oxydation, notamment les aldéhydes plus ou moins hydroxylés, avec les protéines ou mieux leurs dérivés de dégradation, en particulier les acides aminés.

La réaction lipido-protéique, cause du jaunissement.

Des jaunissements semblables ont été décrits par MAILLARD en 1912 entre divers sucres et les acides aminés. Ils mettent en jeu la fonction aldéhyde du sucre et la fonction amine de l'acide aminé et sont de ce fait plus intenses avec les acides diaminés. Le composé d'abord incolore, ne tarde pas à brunir. Il se forme beaucoup plus vite quand la température s'élève. De nombreux chercheurs ont trouvé, depuis, que des chaînes portant une fonction aldéhyde et un hydroxyle adjacent réagissaient comme les sucres. Les peroxydes et les aldéhydes formés dans l'autoxydation des graisses sont de nature à se comporter de même.

A l'appui de cette hypothèse, s'inscrivent des réactions comme la décoloration par les réactifs tels que le bisulfite et le cyanure de sodium qui se condensent facilement avec les aldéhydes et peuvent les déplacer de leurs combinaisons labiles.

D'autre part, la morue est décolorée passagèrement par l'aldéhyde éthylique qui lui confère ultérieurement une coloration orangée semblable à celle rencontrée dans les cas aigus de jaunissement naturel. Tout se passe comme si l'aldéhyde éthylique décomposait le complexe brun pour en former un nouveau du même type, passant tout d'abord par la phase de latence incolore. Les aldéhydes heptylique et benzoïque sont capables de décolorer la morue mais la réaction ne va pas au delà.

Le composé brun supposé a été reproduit artificiellement en laissant des acides aminés (lysine, arginine, histidine, tryptophane, tyrosine) au contact d'huile muscu-

ire de morue, entière ou privée de phosphatides. La teinte a été plus foncée quand huile était exempte de phosphatides, c'est-à-dire particulièrement oxydable, ou quand oxydation était activée par addition d'oxyde de triméthylamine.

L'oxyde de triméthylamine est un constituant normal des muscles de poisson. est réduit progressivement après la mort en triméthylamine sous l'action des bactées anaérobies facultatives. La morue salée en contient toujours plus dans la zone perficielle que dans le muscle sous jacent. Lorsque le salage interrompt prématurément la réduction en inhibant les processus vitaux des bactéries, le potentiel d'oxydoduction du système (oxyde de triméthylamine — triméthylamine) reste à un niveau evé qui permet une oxydation facile de l'huile musculaire dans un milieu que le sel ourvoit d'autre part en ions Cl^- catalyseurs d'oxydation. Il s'en suit que le jaunissment apparaît chaque fois que la morue est salée trop tôt après la mort.

La zone superficielle du muscle qui est la première saturée en sel, la plus riche oxyde de triméthylamine, la plus oxydable faute de phosphatides, la plus exposée l'air et celle dont les protéines sont le plus dégradées réunit des conditions propres favoriser le jaunissement et présente effectivement une coloration plus intense que reste du muscle; les fonctions amines des acides aminés y sont partiellement masées à leurs réactions habituelles.

La reproduction artificielle de la réaction a permis de montrer que l'huile était en combinée aux acides aminés car le mélange éther-ligroïne ne peut plus l'extraire mplètement du composé brun.

fluence de la composition du sel sur le jaunissement.

La relation entre une telle réaction et la qualité du sel primitivement mise en use à l'unanimité par les professionnels paraît assez lointaine. C'est pourtant un fait expérience que la morue jaunit moins lorsqu'elle est salée avec certains sels.

Les sels marins traditionnellement employés sont en effet assez différents selon r origine : suivant le climat local et la façon dont est conduit le salin, suivant la son et la durée du stockage, le sel est plus ou moins fin, blanc et pur.

Que le sel trop fin jaunisse la morue n'est pas pour surprendre, le contact intime ec la chair et la facilité de dissolution qu'il assure augmente la vitesse de pénétion de sorte que l'évolution biochimique du muscle est arrêtée à un stade favora à l'oxydation de l'huile musculaire.

Rien n'a été dit contre la blancheur du sel qui est au contraire une qualité herchée, car les particules terreuses qui souillaient le sel au temps où il n'était pas é à la récolte, restaient plaquées au poisson et lui donnaient mauvais aspect. Cendant, les anciens rapportent que, après élimination de ces crasses, la morue était nche. Cet heureux effet n'est pas dû à leur composition qui ne se distingue pas siblement de celle des insolubles des sels actuels. Il est à rapprocher du retard c lequel la saturation en ClNa pouvait être atteinte en raison de l'obstacle opposé a pénétration de la saumure, par ces matières argileuses plus ou moins colloïdales, déposées à la surface du muscle.

D'ordinaire, l'insoluble terreux n'est pas inclus dans les « impuretés salines », able réservé à l'ensemble des sels de calcium et de magnésium qui se déposent en me temps que ClNa sur les tables saulnantes. Le rôle qui leur était prêté jusqu'ici s le jaunissement de la morue était aussi imprécis que controversé, la qualité mandée étant rarement désignée autrement que par un adjectif qui pouvait être si bien pur ou impur, vieux ou jeune. Ces deux alternatives se réduisent d'ailrs à une seule car le sel perd peu à peu pendant le stockage les sels de magnén qu'il contenait à la récolte.

Les essais de salage avec des sels dont la composition avait été ajustée de façon aire varier systématiquement les teneurs en calcium, magnésium et sulfate ont per de préciser l'influence individuelle des impuretés salines sur le jaunissement de morue. Ici encore la vitesse de pénétration est en cause. Les impuretés salines qui

ne représentent guère plus de 1 à 2 g pour 100 g de sel se dissolvent dans les premiers *ml* de saumure formée, indépendamment de ClNa qui les supporte et peuvent ainsi atteindre des concentrations suffisamment élevées pour modifier sensiblement les propriétés de la saumure.

Le calcium sous la forme peu soluble de sulfate, où il se trouve est fréquemment à la concentration saturante dans la saumure jusqu'à ce que 50 à 60 pour 100 du sel soit dissous. Il reste en majeure partie dans la zone superficielle du muscle salé, fixé à l'état de phosphates grâce aux radicaux phosphoriques libérés des composés musculaires labiles hydrolysés *post mortem*. Les cristaux ayant de l'ordre de 1 µ de côté s'accumulent en une couche continue de quelques 1/10 mm d'épaisseur, si le sel utilisé était suffisamment riche en calcium. Un calcul simple montre qu'ils sont constitués le plus souvent par un mélange de phosphates mono- et dicalcique. La morue est alors généralement blanche : d'une part la couche cristalline en voie de précipitation colmate la surface et retarde la pénétration de la saumure, d'autre part elle peut isoler la matière organique de l'oxydation par l'oxygène de l'air; enfin, les deux phosphates acides peuvent tamponner le milieu vis-à-vis des changements d'acidité aussi bien que d'oxydation. Un excès de calcium conduit à la précipitation de phosphate tricalcique qui ne peut plus faire office de tampon et la morue jaunit.

Les sels de magnésium ont un rôle plus complexe. Leur solubilité est telle, même dans la saumure saturée qu'ils sont complètement dissous quand le 1/6 du poids de sel est dissous. Ils ont par suite une action qui peut être brutale si la teneur du sel est trop forte. Un excès de magnésium peut empêcher la chair de se saturer en chlorure de sodium et l'altération du « doux » peut s'y développer. Le chlorure et, plus encore, le sulfate accroissent la densité et la viscosité des saumures et ralentissent ainsi leur pénétration dans les tissus. Si le magnésium est principalement à l'état de sulfate, il précipite sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien dans la zone superficielle surtout lorsque le sel contient assez de calcium qui précipite dans la même zone. S'il est au contraire à l'état de chlorure, il pénètre dans les cellules plus vite que le chlorure de sodium par le jeu de l'osmose et augmente prématurément la concentration du milieu en ions Cl^-, ce qui favorise le jaunissement.

A l'usage, la présence de Cl_2Mg a effectivement augmenté le jaunissement, celle de SO_4Mg l'a diminué surtout quand le sel n'était pas trop démuni de calcium.

Lorsque la teneur en calcium est faible ou que celle du magnésium est trop élevée, ce dernier se répartit à peu près également dans le muscle, et la morue est plus colorée. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque les teneurs en calcium et magnésium étaient dans un rapport moléculaire voisin de 2 à 2,5.

En résumé, les observations sur la qualité du sel rejoignent celles sur les conditions de travail : elles montrent que la morue jaunit chaque fois qu'elle est saturée en ions Cl^- trop tôt après la mort et inversement qu'elle se conserve relativement blanche quand le salage peut être suffisamment retardé. Suivant le cas, l'oxydation de l'huile musculaire se trouve activée ou ralentie, et par là même, la réaction huile oxydée-protéine qui est à l'origine du jaunissement de la morue.

Moyens de modérer le jaunissement.

La connaissance de cette origine paraît offrir de nombreux moyens d'éviter le jaunissement soit qu'ils empêchent l'huile de s'oxyder, soit qu'ils modèrent la réaction brune elle-même, mais tous ne sont pas utilisables en pratique.

Il est possible d'éviter l'oxydation de l'huile en retardant le moment où la morue sera saturée en ClNa, mais l'attente ne peut être prolongée sans risques de voir se développer une altération préjudiciable. Le délai d'une quinzaine d'heures qui est atteint quand la pêche est pauvre ou quand la morue pêchée dans la journée n'est salée qu'à son retour à terre, permet d'obtenir une morue relativement blanche sans crainte d'altération préalable. Mais une pareille durée est incompatible avec le travail normal sur le pont toujours trop exigu, même à bord des plus grands chalutiers.

Il est plus commode d'agir indirectement en choisissant la qualité du sel. S'il n'est guère opportun de revenir aux sels d'autrefois souillés d'insoluble terreux, rien n'empêche d'employer un sel de grain assez gros et de composition adéquate. L'ajustement de la composition par des additions convenables à la sortie du salin permet de réaliser à tout moment la qualité appropriée, sans recourir à la récolte directe toujours aléatoire d'un sel de composition fixée à l'avance. Les essais semi-industriels de sels « reconstitués » relatés ici et ceux qui ont été réalisés à l'échelle normale pendant deux années consécutives ont fourni une morue semblable à celle obtenue avec les sels habituels de composition analogue. La dissolution fractionnée des deux catégories de sels est d'ailleurs similaire.

D'après ces essais les teneurs les plus convenables en impuretés salines seraient comprises entre :

0,150 à 0,350 g de calcium pour 100 g de sel,

0,050 à 0,150 g de magnésium pour 100 g de sel,

la majeure partie étant sous forme de sulfate, surtout si les teneurs en Ca^{++} et Mg^{++} sont simultanément voisines du minimum.

rapport moléculaire Ca^{++}/Mg^{++} de 1,5 à 3,0.

Il est préférable d'augmenter la teneur en calcium plutôt que celle du magnésium car la faible solubilité de SO_4Ca limite automatiquement le taux d'impuretés maximum dans la saumure saturée alors qu'un excès de magnésium risque de trop ralentir la vitesse de pénétration de la saumure et de laisser la morue s'altérer.

Le meilleur sel devra d'ailleurs être employé judicieusement de façon à saler suffisamment sans « brûler » la chair par un excès.

Mais quelle que soit sa qualité, le sel ne peut remédier au manque de soin dans la préparation du poisson. L'augmentation considérable du rendement de la pêche par substitution du chalut aux lignes a conduit dans la hâte du travail à négliger des pratiques comme l'élimination complète du sang, de l'huile et des débris de foie qui réduiraient le jaunissement. L'aménagement des méthodes de travail, en particulier l'adoption du décapitage mécanique dès le triage, devrait y remédier.

Enfin, le jaunissement serait moindre si la température de conservation était abaissée car elle agit à la fois sur l'oxydation de l'huile et sur la réaction brune elle-même.

Cependant si efficaces que soient les moyens préventifs proposés, il serait vain de croire que le jaunissement de la morue puisse être totalement évité. Le jaunissement résultant d'une réaction qui met en jeu les principaux constituants de la morue et les chlorures, peut seulement être inhibé de façon à rester dans les limites acceptables pendant la période de commercialisation normale de la morue salée.

RESUME

Le problème était de déterminer ce qui motive le jaunissement de la morue salée au cours de sa conservation.

Après avoir passé en revue : les techniques de salage de la morue, les facteurs qui régissent la pénétration du sel dans le poisson, l'altération du poisson salé et sa bactériologie, d'après les travaux antérieurs, l'hypothèse émise est que le jaunissement pourrait résulter d'une réaction du type Maillard, impliquant les aldéhydes dérivés d'oxydation des graisses d'une part et les protéines ou les acides aminés de l'autre.

Une étude des conditions de travail à bord, de l'état des cargaisons et des conditions d'entreposage conduit à montrer que le jaunissement se développe quand l'oxydation superficielle de la chair de morue est activée, en particulier par une température d'entreposage trop élevée.

Le jaunissement dépend aussi de la composition du sel marin employé, c'est-à-dire des proportions infimes de sels de calcium et magnésium et d'insolubles qu'il renferme normalement. Calcium et magnésium forment par réaction avec les composés phosphorylés autolysés du muscle, des phosphates qui précipitent en microcristaux de phosphates mono- et dicalcique, et phosphate ammoniacomagnésien à proximité de la surface qui a reçu le sel. S'ils sont assez abondants, ils constituent une couche protectrice qui gêne la pénétration de la saumure, et la morue jaunit moins.

Le sulfate de magnésium ou l'insoluble qui ralentissent aussi la pénétration du sel, l'un en augmentant la viscosité des saumures, l'autre en colmatant la surface du poisson, permettent d'obtenir également une morue relativement blanche tandis que le chlorure de magnésium qui pénètre plus vite que ClNa dans le muscle active le jaunissement.

Le jaunissement est plus intense quand la dégradation protéique est plus grande et augmente de ce fait avec le vieillissement : la chair se réhydrate moins bien et contient plus d'acides aminés libres. Le jaunissement est dû à une réaction chimique où sont engagées les fonctions $-NH_2$ libres des acides aminés avec des aldéhydes d'origine non glucidique, mais lipidique. Le composé brun a été reproduit à partir de certains acides aminés : tryptophane, histidine, arginine, lysine, et d'huile musculaire de morue. Il est plus ou moins entraîné avec la graisse selon les solvants : acétone, chloroforme, éther, trichloréthylène, ligroïne. Il se forme mieux avec l'huile exempte de phosphatides, plus oxydable, comme se trouve être l'huile de morue salée en raison des pertes dues à l'exsudation au salage. L'huile s'oxyde en particulier si l'oxyde de triméthylamine n'est pas suffisamment réduit en triméthylamine, d'où le jaunissement de la morue quand le salage arrête précocement la réduction.

La vitesse de pénétration du sel peut être réglée par sa composition qui peut être ajustée à volonté par des additions judicieuses même à l'échelle industrielle. Les meilleurs résultats ont été obtenus quand les teneurs en calcium et magnésium étaient comprises dans les intervalles suivants : Ca^{++} 0,150 à 0,350 g — Mg^{++} 0,050 à 0,150 g pour 100 g sel, le rapport moléculaire $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$ étant de 1,5 à 3,0. Un excès d'impuretés serait nuisible, en particulier parce qu'il ralentirait le salage au point de permettre l'altération bactérienne : les sels de magnésium très solubles sont plus à craindre que SO_4Ca dont la concentration dans la saumure est limitée par la faible solubilité.

Le jaunissement de la morue étant dû à une réaction interne de ses constituants, est inévitable; il peut être réduit au minimum en préparant et entreposant le poisson de façon à limiter les phénomènes d'oxydation.

ANNEXE

METHODES D'ANALYSE

Les méthodes qui ont été employées dans ce travail sont le plus souvent des méthodes d'usage courant dans les laboratoires d'analyse. Cependant, plusieurs ont été choisies après étude préalable parce qu'elles répondaient au cas particulier traité, mieux que d'autres qui avaient été envisagées.

Les techniques adoptées et les raisons qui ont motivé leur choix sont décrites ci-dessous pour le cas où d'autres chimistes s'intéresseraient à la question assez peu étudiée jusqu'alors du salage du poisson.

Elles ont été divisées en deux groupes : analyse minérale du sel et du poisson d'une part, analyse des constituants organiques de l'autre.

I. — ANALYSE MINERALE

A. - LE SEL

L'analyse traditionnelle du sel porte sur l'eau, l'insoluble, les chlorures et sulfates, le calcium et le magnésium. Elle a été complétée par des dosages de phosphate, d'iodure et de potassium. Tous les résultats sont exprimés en g pour 100 g de sel frais.

Eau.

Deux méthodes sont à envisager : dessiccation à température plus ou moins élevée, entraînement au xylène. La seconde peut être commode dans le cas d'une analyse isolée, car elle est relativement rapide (environ 3 h). Mais elle n'est pas très précise et demande le montage d'un appareil en verre. La dessiccation, au contraire, est mieux adaptée à la mesure de série. La température de chauffage est choisie de façon à éliminer l'eau d'inclusion en laissant subsister l'eau de cristallisation.

Technique A.O.A.C.

Introduire 10 g de sel dans un erlenmeyer de 200 cc, fermé par un petit entonnoir placé dans le col. Répartir les cristaux sur le fond et porter au four chauffé à 250°. Après 6 h, deux pesées distantes d'une demi-heure diffèrent généralement de moins de 5 mg.

La perte de poids $\times$ par 10 = eau pour 100 g de sel.

Insoluble.

Dissoudre 20 g de sel dans l'eau distillée. Filtrer sur double filtre taré à grain serré (Durieux, bande bleue). Laver jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent. Sécher à l'étuve à 105°C. Peser.

Certains auteurs préfèrent calciner le résidu insoluble. L'intérêt de cette manière d'opérer n'apparaît pas clairement, du moins ici.

Chlorures.

Ils sont dosés volumétriquement par le nitrate d'argent en milieu neutre.

Réactifs : solution de nitrate d'argent 0,1 N. Les cristaux purs seront séchés une nuit sous vide sulfurique avant dissolution.

— solution de chlorure de sodium 0,1 N, préparée de même;

— solution de chromate de potassium à 10 %.

Préparer une solution à 4 % de sel. Broyer rapidement au mortier environ 100 g de sel de façon à disposer d'un échantillon homogène. Prélever 20 g dans une fiole de 250 ml, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, agiter jusqu'à complète dissolution. Filtrer sur filtre à plis (Durieux super).

Prélever 5 ml de cette solution dans un bécher de 250 ml en verre épais. Etendre d'eau, ajouter quelques gouttes de la solution de chromate de potassium. Verser le nitrate d'argent 0,1 N à la burette, en broyant constamment le précipité formé avec une baguette de verre, jusqu'à virage faiblement orangé du chromate.

En raison de l'imprécision du virage, il est bon de comparer à un étalon obtenu en mélangeant des volumes égaux de solution exactement décinormale de chlorure de sodium et de nitrate d'argent.

Exprimer les résultats en chlore.

La mesure est faite à 0,4 mg près. Le résultat pour 100 g est à ± 0,1 g.

Sulfates.

Ils sont dosés pondéralement après précipitation à l'état de sulfate de baryum.

Introduire 150 ml de la solution de sel à 4 % dans un bécher de 250 ml. Acidifier par ClH en présence de méthylorange. Porter à l'ébullition, puis additionner en agitant 10 ml d'une solution bouillante de chlorure de baryum à 10 %. Laisser 2 h. sur bain-marie tiède. Filtrer sur filtre à grain serré (Durieux, bande bleue). Laver à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent.

Sécher, calciner en creuset de silice ou de platine. Peser.

Exprimer les résultats en $SO_4^=$.

L'erreur relative dans les conditions habituelles est de l'ordre de 3 %.

Phosphates.

La méthode est adaptée à partir de celle indiquée par Risi pour le dosage dans l'eau de mer.

Principe : Les phosphates sont transformés en phosphomolybdate d'ammonium. Celui-ci est réduit par le chlorure stanneux avec formation d'un mélange d'oxydes de molybdène bleu dont l'intensité de coloration est mesurée.

Réactifs : Solution sulfurique molybdique : mélanger avec précaution 100 ml d'eau avec 100 ml d'acide sulfurique conc., R.P. Laisser refroidir, puis mélanger 180 ml de cet acide avec 60 ml d'une solution aqueuse à 10 % de molybdate d'ammonium. Ce réactif doit être incolore. Il est à conserver à l'obscurité.

— Solution de chlorure stanneux préparée extemporanément. Mettre dans un tube à essai 0,1 g d'étain avec 2 ml ClH redistillé et 1 goutte SO_4Cu 3 à 4 %. Chauffer au bain-marie non bouillant 20 à 30 min. Décanter, diluer à 10 ml. Ce réactif n'est stable que 24 h.

Vérifier la qualité du réactif en préparant un essai dans les conditions habituelles. Rechercher à partir de quelle quantité de chlorure stanneux l'addition de 0,1 ml ne cause aucun approfondissement de la teinte. Généralement 0,1 ml suffisent à obtenir le maximum d'intensité. S'il faut plus de 0,2 ml, recommencer le réactif.

— Solution standard de phosphate. Dissoudre 0,1917 g de phosphate monopotassique pur, cristallisé dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajouter 10 gouttes de fluorure de sodium à 2 % pour aseptiser. Compléter au litre. Cette solution mère renferme 100 mg P_2O_5 par litre.

Faire une dilution au 1/50.

— Solution de chlorure de sodium pur à 160 g par litre.

Technique : Préparer une gamme étalon par addition de phosphate à la solution de chlorure de sodium. Dans des fioles de 50 cc, introduire 25 ml de solution de chlorure. Ajouter 2, 5, 7, 10, 15 ml de solution standard correspondant à 4, 10, 14, 20 et 30 γ de P_2O_5. Compléter au trait de jauge. Boucher avec un bouchon de liège recouvert de cellophane. Agiter.

Ajouter 1 ml de réactif molybdique + 0,1 ml de chlorure stanneux, sans toucher la paroi du ballon avec la pointe de la pipette qui entraînerait des traces de réactif de l'un dans l'autre.

Après chaque addition, le ballon est agité afin d'homogénéiser le milieu. Vérifier qu'il n'y a aucune coloration par addition des réactifs à une solution saline exempte de phosphate..

Préparer l'essai en dissolvant 4 g de sel dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter à 50 ml et ajouter les réactifs. Maintenir à l'abri de la lumière vive pendant que la couleur se développe. Photométrer.

Afin d'effectuer la mesure dans des limites de temps toujours semblables, ajouter les réactifs molybdique et stanneux dans un essai avant de procéder à la lecture du suivant. Il est bon de faire 2 blancs pour commencer la série, afin que le second soit effectué dans des conditions identiques aux essais proprement dits.

Du fait que les étalons et les essais ont même concentration en chlorure de sodium, la coloration de base des uns et des autres est pratiquement identique et il n'y a pas lieu de l'établir. La lecture peut être faite directement sur la courbe. La concentration trouvée dans la prise d'essai multiplié par 25 donne la valeur en P_2O_5 pour 100 g de sel.

La concentration en P_2O_5 et la densité optique du complexe coloré ne sont liés par la loi de Beer que pour les valeurs en P_2O_5 inférieures à 20γ dans 50 ml — 1γ correspond à une déviation de 1,5 division de l'électrophotomètre Meunier, soit une sensibilité de la mesure de l'ordre de 0,3γ. Cette méthode permet donc de doser les phosphates dans le sel à 8γ P_2O_5 près, pour les teneurs comprises entre 50 et 500γ pour 100 g.

Iodures.

Diverses méthodes de dosage des iodures dans le sel ont été proposées. Elles consistent généralement à oxyder l'iodure soit en iodate, soit en iode, puis à titrer volumétriquement ou colorimétriquement selon le stade où l'oxydation a été arrêtée. Deux méthodes appartenant à chacun de ces groupes ont été essayées.

La première a été décrite par Saifer & Hugues (*). Elle utilise le dioxanne à la fois comme agent oxydant et comme solvant. Les peroxydes de dioxanne, formés sous l'action d'une goutte d'acide nitrique, libèrent l'iode qui colore le dioxanne en jaune presque instantanément. La coloration est stable et suit la loi de Beer-Lambert, mais les déterminations faites sur des sels dont le titre avait été contrôlé par une autre méthode, ont toujours été considérablement trop élevées.

La seconde, décrite primitivement par Von Fellenberg reprise sous des formes légèrement modifiées par plusieurs auteurs, a été appliquée suivant la technique d'Andrew. (Analyst 1935; **60**; 801-3; ibid. 1938, **63**; 179-81.)

Les iodures sont oxydés par l'eau de brome en milieu neutre, puis l'excès d'eau de brome est chassé par ébullition et les iodates formés sont titrés par l'hyposulfite en présence d'iodure.

Réactifs :

— eau de brome,
— solution de soude 0,1 N,
— solution d'hyposulfite 0,002 N,
— empois d'amidon.

Technique : Dissoudre 100 g de sel dans 500 ml d'eau distillée. Filtrer sur filtre à plis et prélever 200 ml dans un bécher. Additionner 2 ml d'eau de brome et ajuster le pH à 6,0 avec Na OH 0,1 N. Porter à l'ébullition au bain de sable et concentrer jusqu'à début de cristallisation en masse. Il importe de faire bouillir suffisamment pour éliminer complètement l'eau de brome dont la moindre trace fausserait le dosage, en présence d'iodure.

(*) *J. Biol. Chem.* 1937; **118**; 241-5. Voir aussi: Badger C., *J. Assoc. Off. Agr. Chem.* 1935; **18**; 392-6.

Compléter au volume primitif, ajouter 2 ml d'iodure de potassium à 10 % et acidifier par 20 ml ClH à 10 %. Après 10 minutes, titrer par l'hyposulfite 0,002 N en présence d'empois d'amidon.

Au moment du titrage, le pH est voisin de 1.

Le virage est extrêmement difficile à saisir par un opérateur non averti lorsque les teneurs en iode sont de l'ordre de 0,05 mg pour 100 g de sel; il ne présente plus de difficultés particulières lorsqu'elles atteignent le demi-milligramme.

La mesure est faite à 0,05 mg près d'iode pour 100 g de sel.

Calcium.

Les ions calcium sont précipités en milieu neutre à l'état d'oxalate, puis dosés volumétriquement par le permanganate de potassium.

Réactifs :

— solution saturée d'oxalate d'ammonium,

— solution de permanganate de potassium 0,02 N ou 0,01 N selon la teneur présumée en calcium.

Technique : Mettre 20 ml de la solution de sel à 4 % dans un tube à centrifuger de 60 ml. Porter au bain-marie tiède. Ajouter 1 ml d'oxalate d'ammonium. Maintenir au bain-marie à 80°C pendant 1/2 heure.

Centrifuger 10 min. à 1.400 tours min. Décanter sur filtre sans pli à grain serré (Durieux, bande bleue). Remettre le précipité en suspension dans 5 ml d'eau. Centrifuger. Décanter. Laver ainsi 3 fois.

Les eaux mères et de lavage sont réunies dans un bécher et concentrées pour servir au dosage ultérieur du magnésium.

Dissoudre le précipité dans le tube à centrifuger avec 5 ml SO_4H_2 5 %. Laver le filtre avec 2 ml du même acide qui sont reçus dans le tube. Transvaser le tout dans un petit bécher en rinçant soigneusement le tube. Titrer par MnO_4K 0,02 N avec une burette graduée en 1/20 cc.

Dans le cas où la teneur en calcium serait inférieure à 0,1 g pour 100 g employer le permanganate 0,01 N. Le virage est alors un peu plus difficile à saisir.

Exprimer les résultats en Ca.

La mesure est faite à 0,015 mg près Ca; le résultat pour 100 g de sel est donné à 2 mg près.

Magnésium.

Deux méthodes ont été retenues pour doser le magnésium. L'une volumétrique ne s'applique qu'aux solutions neutres contenant de 50 à 240 mg de Mg pour 100 g. L'autre colorimétrique permet le dosage dans un milieu quelconque ayant une teneur en Mg comprise entre 0,2 et 50 mg. Si la teneur excédait 240 mg, ce qui est assez rare dans les sels de pêche d'usage courant, il y aurait lieu de recourir à la méthode pondérale (cf. A.O.A.C.).

Les résultats sont exprimés en Mg.

1°) *Méthode volumétrique :*

La magnésie est déplacée de ses sels par une quantité mesurée de soude titrée. Son coefficient de dissociation étant plus faible que celui de la soude, il est possible de doser l'excès de soude en présence d'un indicateur coloré virant à un pH suffisamment bas.

Technique : Dissoudre 30 g de sel dans un ballon jaugé de 200 cc. Chauffer pour faciliter la dissolution, laisser refroidir. Ajouter 20 ml NaOH 0,5 N, compléter à 200, filtrer. Prélever 100 ml; titrer par SO_4H_2 0,2 N en présence de méthylorange.

2°) *Méthode colorimétrique :*

Le magnésium est isolé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans le filtrat résultant de la précipitation de l'oxalate de calcium.

Le précipité magnésien est dissout et le phosphate combiné est dosé selon la méthode colorimétrique exposée à propos des phosphates.

Réactifs :

— ammoniaque à 25 %,
— ammoniaque à 10 %,
— solution alcoolique d'ammoniaque : ammoniaque 1 volume, alcool 4 volumes,
— phosphate d'ammonium,
— acide chlorhydrique redistillé à 10 %,
— eau oxygénée à 100 volumes.

Technique : Les eaux mères décantées après précipitation de l'oxalate de calcium sont reçues dans un bécher de 25 cc et concentrées jusqu'à 15 ml environ. Détruire l'excès d'oxalate par chauffage au bain de sable doux pendant 15 min. en présence de 1 ml H_2O_2 à 100 volumes. Transvaser en tube à centrifuger de 60 cc les eaux de lavage du bécher (4 fois 1 ml).

Ajouter 2 ml NH_4OH 25 %, 1 ml phosphate d'ammonium et laisser reposer 4 heures.

Centrifuger 10 min. à 1.500 tours minute. Décanter sur filtre durci sans pli. Laver 3 fois par quelques ml d'ammoniaque à 10 %. Remettre le précipité en suspension dans 2 ml d'ammoniaque alcoolique, laisser sécher le précipité.

Reprendre le précipité par 2 ml ClH qui sont répandus sur le filtre et recueillis dans une fiole jaugée de 100 cc. Le filtre est lavé à nouveau avec 2 ml ClH, puis le tube et le filtre sont lavés à l'eau distillée. Toutes ces solutions sont réunies dans la fiole jaugée qui est complétée au trait.

Colorimétrie : Le principe et les réactifs sont ceux décrits pour le dosage des phosphates. Mettre dans une fiole de 50 cc, une quantité de solution contenant de 1,4 à 10 γ de magnésium — 1 ml convient généralement. Compléter au trait avec de l'eau distillée. Ajouter 1 ml de réactif sulfomolybdique et 0,1 ml de chlorure stanneux.

Etablir dans les mêmes conditions avec la solution standard une courbe étalon définie par les points 4 - 10 - 14 - 20 - 30 γ P_2O_5.

Vérifier qu'il n'y a aucune coloration en l'absence de phosphates.

Maintenir à l'abri de la lumière vive et photométrer.

Calcul : Le chiffre lu en P_2O_5 doit être multiplié par le coefficient 0,3426 pour exprimer le résultat en Mg.

Si les dilutions ont été celles indiquées dans le texte, la teneur du sel en g de magnésium pour 100 g est exprimée à partir d'une lecture a P_2O_5 par la formule :

$$\frac{a \times 0{,}3426}{80}$$

Résultat : La mesure est faite à 0,3 γ près de P_2O_5. Dans les conditions de dilution indiquées, le résultat est donné en Mg pour 100 g sel au mg près.

NOTA.

Une autre méthode satisfaisante est celle basée sur la formation d'un complexe entre le magnésium et le calcium d'une part, et le sel disodique de l'acide diaminotétracétique (complexon III) d'autre part, dans un milieu convenablement tamponné.

La solution de complexon 0,1 M est versée à la burette dans la solution de sel à 10 %. Lorsque le pH est maintenu au-dessus de 12 par addition de soude, le calcium seul est dosé. La fin de réaction est indiquée par le virage de la murexide qui passe du rouge au mauve. Au pH de 10 obtenu par un mélange tampon $ClNH_4 + NH_4OH$ le complexon réagit avec le calcium et le magnésium. La fin de réaction est indiquée par le noir eriochrome T qui vire du violet au bleu franc.

La teneur en Mg peut ou bien être calculée par différence entre les deux dosages, ou bien être titrée sur une solution dont le calcium a été éliminé sous forme d'oxalate. Ces méthodes ont été employées pour déterminer la composition des solutions saturées en ClNa, SO_4Ca, SO_4Mg et Cl_2Mg.

Potassium.

Principe : Le potassium est isolé et pesé à l'état de perchlorate après élimination de la plus grande partie du chlorure de sodium précipité en milieu acide chlorhydrique concentré, puis des sulfates et phosphates sous forme de sels de baryum.

Réactifs :

— acide chlorhydrique RP,
— acide chlorhydrique fumant,
— chlorure de sodium pur,
— solution Cl_2Ba 10 %,
— solution ClK 5,91 g par litre exactement (1 ml correspond exactement à 11 mg ClO_4K),
— alcool à 96°,
— alcool à 96° saturé de perchlorate de K.

Technique : Prélever 10 g de sel finement pulvérisé dans un bécher forme haute de 100 cc.

Dissoudre dans 25 ml eau + 5 ml mesuré très exactement de la solution étalon de chlorure de potassium (représentant une addition de 55 mg ClO_4K).

Maintenir dans l'eau glacée et faire passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que ClNa ne précipite plus.

L'appareil à acide chlorhydrique comprend un erlenmeyer muni d'une tubulure rodée venant plonger dans la solution. Il reçoit 300 ml ClH fumant + 5 g ClNa pur qui facilite le départ du gaz chlorhydrique.

Décanter dans une capsule de 100 cc le liquide surnageant.

Entraîner ClNa avec 5 ml ClH R P dans un tube à centrifuger. Centrifuger 5 min. à 1.500 tours. Laver 2 fois, avec 5 ml d'alcool à 96°.

Réunir toutes les solutions dans la capsule, évaporer à sec au bain de sable.

Reprendre par 15 ml d'eau, transvaser en fiole de 50-55 cc. Rincer la capsule avec moins de 10 ml d'eau. Ajouter 1 ml Cl_2Ba 10 % pour précipiter les sulfates.

Maintenir au bain-marie bouillant 1 h. Neutraliser par NaOH tout d'abord puis par CO_3Na_2 en présence de phénolphtaléine afin de précipiter l'excès de Ba++.

Refroidir, compléter à 55. Filtrer sur filtre à plis très serré (Durieux, blande bleue).

Prélever 50 ml dans une capsule pyrex fond rond, concentrer au bain de sable jusqu'à 10 ml. Ajouter 7 ml d'acide perchlorique (d = 1,6). Evaporer au bain de sable jusqu'à consistance sirupeuse. Après refroidissement, ajouter un peu d'eau et évaporer jusqu'à dégagement de vapeurs perchloriques épaisses. Laisser refroidir. Reprendre par 20 ml d'alcool à 96° additionné 0,5 ml acide perchlorique. Agiter. Décanter sur filtre en verre fritté taré n° 4.

Chauffer légèrement la capsule pour évaporer l'alcool. Reprendre par 5 ml eau + 0,25 ml acide perchlorique afin de transformer en perchlorate tout ClNa qui aurait pu échapper à la première attaque. Evaporer jusqu'à fumées blanches. Reprendre par 2 à 3 ml alcool à 96° saturé de perchlorate de potassium. Faire passer le précipité sur filtre. Vérifier après quelques minutes de repos qu'il ne reste aucun résidu dans la capsule.

Laver le précipité avec de petites quantités d'alcool saturé de perchlorate de potassium jusqu'à réaction neutre.

Sécher à 105-110°C. Peser.

Calcul : Soit p le poids de perchlorate trouvé. Le poids de potassium pour 100 g de sel est $(p - 0{,}010)\ 10 \times 0{,}2822$ g.

La méthode est très imprécise du fait de la solubilité partielle du perchlorate de potassium et de l'insolubilité relative du perchlorate de sodium. L'erreur absolue peut être facilement de 5 mg alors que les teneurs usuelles des sels sont de 30 à 50 mg pour 100 g.

B. - LE POISSON SALÉ

Préparation de l'échantillon.

Un nombre de poissons suffisant pour représenter le lot est dépouillé et désarêté. Puis la chair est divisée en couches, s'il est utile de connaître la répartition des éléments dans la profondeur du tissu. Etant donné le relief inégal de la surface, il est difficile d'opérer le découpage mécaniquement ou sur une grande étendue. Aussi la séparation a-t-elle été effectuée avec de larges couteaux inoxydables sur des sections de l'ordre de 20 cm^2. La chair a été hachée au hache-viande, ou avec des ciseaux inoxydables lorsqu'un dosage de fer était prévu.

Toutes les morues préparées à bord du « Tissier » ont été analysées sur une matière première préparée de la sorte. Par la suite, il a paru commode de conserver le matériel à l'état sec et sous un volume réduit. 50 g de mélange homogénéisé ont été déposés en couche mince dans une boîte de Pétri (d = 140) et séchés successivement 2 h. au bain-marie et 2 h. à l'étuve à 100-105°C. Après broyage au mortier, la poudre a été conservée en flacon de verre jaune bouché émeri. Un dosage d'eau dans la matière originale permettait le cas échéant d'y rapporter les résultats.

Les prises d'essais indiquées ci-dessous sont celles convenant à la poudre sèche. Elles étaient doublées lorsque la chair était prélevée telle quelle.

Minéralisation.

L'analyse des éléments minéraux de la chair du poisson suppose qu'ils aient été isolés de la matière organique. Généralement, celle-ci est détruite par voie sèche ou par voie humide.

La destruction par voie sèche, c'est-à-dire l'incinération, n'est pas à retenir dans le cas du poisson salé, car les chlorures se volatilisent en partie, ou tendent à fondre. Ce faisant, ils causent des pertes ou enrobent des parcelles qui demeurent incomplètement calcinées et gênent la suite des opérations. La destruction par voie humide peut être faite en chauffant avec divers mélanges acides.

Elle a été tentée tout d'abord au moyen d'acide nitroperchlorique. 10 g de chair hachée étaient mis à macérer dans un matras avec de l'acide nitrique pendant une nuit. Puis le matras était chauffé doucement à la main jusqu'à ce que le mélange charbonne. Le mélange nitroperchlorique (1 volume d'acide perchlorique + 2 volumes d'acide nitrique) était alors ajouté ml par ml jusqu'à ce que le liquide restant au fond du matras soit parfaitement limpide. L'opération a été jugée trop laborieuse.

Une attaque nitropermanganique fut essayée en utilisant du permanganate de sodium afin de réserver la possibilité de doser le potassium. 5 g de chair étaient attaqués par l'acide nitrique et le permanganate à 5 % dans un bécher au bain de sable. Les affusions de permanganate étaient poursuivies jusqu'à ce qu'une addition d'eau oxygénée à 10 volumes laisse la solution à peine teintée en jaune. Dans cette solution alcalinisée par l'ammoniaque, le manganèse était précipité sous forme de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis le soufre était éliminé après passage en milieu chlorhydrique. Mais ces divers précipités étaient abondants, difficiles à laver et très longs à filtrer.

L'attaque nitrozincique par l'acide nitrique saturé de nitrate de zinc qui oxyde relativement bien les graisses, offrait des inconvénients similaires. Par contre, l'acide nitrique et le nitrate d'ammonium préconisés par MILTON et col. (*) sont facilement éliminés, après attaque. Pourtant, lorsque le mélange est employé seul, l'attaque est lente. Elle a été terminée soit à l'aide du mélange nitroperchlorique dans la série « Tissier », soit par des additions alternées d'acides chlorhydrique et nitrique dans la série « Minerva ».

(*) Analyst — 1944; **69**; 299-302.

Méthode : En définitive, la méthode suivante a été adoptée :

Réactifs :

— acide nitrique pur redistillé (d = 1,38).
— mélange nitroperchlorique (1 volume acide perchlorique) (d = 1,61) + 2 volumes acide nitrique (d = 1,38).
— solution de nitrate d'ammonium à 25 p. 100 dans l'acide nitrique redistillé.
— acide chlorhydrique redistillé (d = 1,10).

Technique : 2,5 g de poudre exempte d'eau sont introduits dans un matras Kjeldahl de 800 cc avec 10 ml NO_3H. Chauffer légèrement pour amorcer l'attaque, laisser reposer une nuit. Ajouter 5 ml de nitrate d'ammonium par petites portions en chauffant chaque fois jusqu'à début de cristallisation. Terminer en alternant les additions d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et de mélange nitrate d'ammonium-acide nitrique. Le liquide restant doit être incolore, même après ébullition prolongée.

Reprendre par 5 ml ClH en deux fois et chauffer presque à sec.

Ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir pour chasser le plus possible de vapeurs acides.

Transvaser en fioles jaugées de 125 cc.

Sulfates.

Dans 100 ml de solution provenant de l'attaque, précipiter les sulfates par 10 ml de chlorure de baryum à 10 %, comme indiqué pour le sel.

Phosphates.

Etendre 1 ml de solution d'attaque à 25 dans une fiole jaugée.

Reprendre 1 ml ou 2 ml selon qu'il s'agit de chair superficielle ou profonde, et procéder au dosage en fiole de 50 cc comme il est dit pour le sel, sauf à supprimer dans la gamme étalon l'addition de ClNa devenue inutile.

Calcium.

5 ml de solution d'attaque sont introduits dans un tube à centrifuger. Neutraliser par l'ammoniaque au 1/2 et poursuivre comme indiqué pour le sel.

Magnésium.

Les eaux mères du précipité d'oxalate de calcium servent au dosage colorimétrique dans les conditions où il est indiqué pour le sel.

Potassium.

C'est le potassium extractible par l'eau et non le potassium total qui a été dosé dans les morues provenant du « Tissier ».

Technique : 50 g de chair broyée au mortier sont répartis dans deux bocaux de verre bouchés caoutchouc avec 100 ml d'eau à 50°C et 40 billes de verre. Après une heure d'agitation rotative, ajouter 450 ml d'eau à 50°C et agiter encore une heure.

Filtrer sur filtre mou. Prélever 500 ml au moyen d'une éprouvette qui sera rincée en plusieurs fois avec 50 ml d'eau distillée. Mettre dans un bécher de 800 cc. Déféquer avec 100 ml d'acide trichloracétique à 25 %. Agiter. Après 1/2 h. de repos, filtrer sur filtre à plis.

600 ml de filtrat seront concentrés au bain de sable jusqu'à 100 ml environ. Filtrer, laver le filtre et concentrer à nouveau jusqu'à avoir 10 à 15 ml.

Entraîner dans un matras de 600 cc. et détruire la matière organique par une attaque nitrique — nitrate d'ammonium — nitroperchlorique. Les quantités des divers acides pourront être plus faibles que dans le cas de la chair totale. Cependant elles diffèrent peu de celles qui ont été notées car il apparaît en cours d'attaque des mousses

jaunâtres flottant comme une graisse dont la destruction s'est avérée particulièrement difficile.

Lorsque les vapeurs acides ont été éliminées par ébullition après reprise chlorhydrique, transvaser dans un bécher de 100 cc.

La technique est alors celle indiquée pour la solution du sel.

II. — ANALYSE ORGANIQUE

La morue étant constituée essentiellement de protéines et de lipides, les recherches touchant les glucides se sont bornées à quelques essais de dosage des substances réductrices par la méthode de SHAFFER & SOMOGYI (J. Biol. Chem. 1933; 100; 675-713).

L'analyse des protéines visait à déterminer soit leur degré de dégradation au moyen d'une digestion pepsique ou du fractionnement par l'acide trichloracétique, ou du dosage des acides aminés, soit leur altération d'après leur teneur en azote volatil total, triméthylamine ou oxyde de triméthylamine.

L'analyse des lipides a porté surtout sur leur teneur en azote et en phosphore ainsi que sur la séparation des phospholipides.

La nature organique ou minérale des combinaisons dans lesquelles le phosphore est engagé a été déterminée sur les fractions issues du traitement trichloracétique.

A. - CONSTITUANTS AZOTÉS

Indigestible pepsique.

La technique est adaptée de la méthode officielle belge pour l'analyse des aliments.

5 g de morue sont placés dans un erlen rôdé de 750 cm^3 avec 400 ml eau et 2,5 g de pepsine dont l'activité a été préalablement contrôlée. Un petit cristal de thymol est ajouté pour éviter la croissance des bactéries en cours d'opération.

L'incubation est poursuivie 48 h. à 35°C en faisant des additions d'acide chlorhydrique redistillé (D = 1,092) suivi d'agitation selon les prescriptions suivantes :

— 1er jour : addition de 1 ml ClH toutes les 2 h., 6 fois de suite; repos 14 h.
— 2e jour : addition de 1 ml ClH toutes les 2 h., 4 fois de suite; agiter encore 2 fois de 2 h. en 2 h. et laisser en repos 14 h.

Le milieu est filtré sous vide sur buchner garni d'un double filtre (Durieux n° 111): le premier recouvre juste la zone perforée de la plaque de porcelaine, le second remonte le long des bords de façon à éviter toute perte de matière non digestible.

Le filtre est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus NO_3Ag. Le résidu non digestible est détruit dans un matras en vue du dosage de l'azote total selon Kjeldahl.

Extrait trichloracétique.

2 g de chair de morue sont broyés au sein de 10 ml d'acide trichloracétique à 10 % dans un tube à centrifuger de 50 cm^3. Après un repos d'une 1/2 heure centrifuger 15 min. à 1.500 tours/minutes. Recueillir la solution en fiole jaugée de 50 ml.

Laver 3 fois avec 5 ml d'acide trichloracétique à 4 % en remettant chaque fois la matière en suspension. Les solutions trichloracétiques sont réunies à la première en vue du dosage du phosphore dissout.

Le résidu d'extraction est transvasé dans un creuset en verre fritté taré. Il a été séché sous vide (sur Cl_2Ca) ou à l'étuve suivant qu'il était destiné au dosage des différentes formes du phosphore ou à celui de l'azote total. Les poids de résidu sec pris en considération dans le texte ont été obtenus après séchage à l'étuve.

Dosage de l'azote total : selon Kjeldahl.

Dosage du phosphore organique et minéral : méthodes empruntées au laboratoire Cahn-Houget — C.N.R.S. — Paris.

a) dans le résidu sec ont été dosés le phosphore total d'une part, le phosphore des phosphoprotéines de l'autre.

Le phosphore total est dosé sur la solution provenant de la destruction nitrique du résidu sec. La méthode est celle adoptée pour le sel.

Le phosphore lié aux phosphoprotéines est dosé après digestion du résidu sec dans la soude à 1 % pendant 24 h. à 37° C. La solution obtenue est filtrée sur verre fritté et le phosphore qui est passé à l'état minéral peut être isolé comme ci-dessous à l'état de phosphate tricalcique. Le dosage est terminé par colorimétrie en raison des quantités infimes à doser.

b) dans la solution trichloracétique ont été dosés le phosphore total et le phosphore minéral.

Le phosphore total a été dosé sur la solution provenant de la destruction nitrique de 20 ml de l'extrait trichloracétique.

Une telle prise renferme de l'ordre de 1 mg de phosphore, c'est-à-dire plus que ne peut doser la méthode colorimétrique avec précision. La méthode molybdomanganimétrique décrite par Thivolle (Bull. Soc. Chim. Bio. 1935; 17; 1927-50) a été employée.

Le phosphore minéral est isolé à l'état de phosphate tricalcique précipité au moyen d'une solution de Cl_2Ca à 10 pour 100 saturée de chaux.

L'opération est conduite en tube à centrifuger sur 25 ml extrait trichloracétique + 6 ml de solution précipitante. Le précipité lavé une fois par 1 ml de solution calcique est dissous par quelques gouttes de SO_4H_2 N. Le phosphore est dosé dans la solution par molybdomanganimétrie.

Acides aminés.

Les acides aminés ont été dosés dans les extraits alcooliques préparés par macération de 10 g de morue pulpée dans 50 ml alcool à 95° pendant 24 h.

Une partie aliquote a servi au « titrage au formol » après dilution par un volume et demi d'eau.

L'ammoniaque à déduire est calculée par différence entre la teneur en azote volatil et en triméthylamine, dosée dans la même solution par la méthode de Conway (cf. ci-dessous).

Dans une autre partie aliquote (5 ml rapidement concentrés au bain-marie) les acides aminés ont été dosés au moyen de leur réaction sur la ninhydrine selon la méthode de Van Slyke & Dillon (J. Biol. Chem. 1941; 41; 671-80).

Azote basique volatil.

L'altération du poisson est manifestée dès l'origine par la production d'ammoniaque et d'amines volatiles dont la triméthylamine est la plus abondante et la plus fréquemment dosée. Les quantités d'azote appartenant aux bases volatiles sont de l'ordre du mg à quelques dizaines de mg pour 100 g selon les produits et leur état de fraîcheur. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'isoler du matériel protéique sans produire une nouvelle quantité d'ammoniaque en cours d'opération. L'étude systématique des conditions de distillation et des agents alcalins destinés à déplacer les bases volatiles a conduit Boury à préconiser la distillation à pression normale en présence de magnésie, d'une macération aqueuse du produit, déféquée par l'acide trichloracétique à 4 pour 100 (Rev. Trav. Off. Pêches Mar. 1945; 13; 616-18). Cette méthode éprouvée à l'usage du laboratoire pendant plus de dix ans, a été employée dans les conditions suivantes pour les dosages d'azote basique volatil et d'ammoniaque rapportés page 258.

15 g morue sont broyés aux billes dans 160 ml d'eau. 100 ml de macération filtrée sont déféqués par 25 ml acide trichloracétique à 20 pour 100. Après filtration 100 ml sont distillés avec 250 ml eau en présence de 2 g, MgO. Les bases volatiles sont recueillies sur l'acide sulfurique 0,1 N.

L'azote basique volatil total ou triméthylamine peut également être dosé avec précision par la méthode de microdiffusion de Conway décrite dans : Microdiffusion analysis — Conway — Ed. : Crosby Lockwood — London. Elle est particulièrement bien adaptée au microdosage en série des bases volatiles et tend de ce fait à se répandre à l'étranger, mais demeure peu connue en France où le matériel nécessaire n'existe pas dans le commerce. Elle a été employée pour le dosage de la triméthylamine et de son oxyde en suivant les techniques ci-dessous.

Triméthylamine et oxyde de triméthylamine.

L'oxyde de triméthylamine est dosé à l'état de triméthylamine après réduction par le chlorure titaneux à 15 pour 100 à raison de 1 ml par ml solution à doser, selon les indications de Ronold-Jacobsen (J. Soc. Chem. Ind. 1947; 66; 160-66). Le dosage est effectué dans une sorte de capsule spéciale, divisée en deux compartiments concentriques qui peut être hermétiquement close par apposition d'une plaque de verre rôdé.

La solution à doser est placée dans la zone annulaire. Le compartiment central reçoit un acide fixe qui absorbera la base lorsqu'elle aura été déplacée de la solution par un agent alcalin. Lorsque la base dosée est NH_3, 99 pour 100 sont absorbés dans les conditions d'incubation indiquées si les rapports entre la surface d'évaporation et les volumes relatifs des solutions et de l'atmosphère sont respectés.

L'acide employé est l'acide borique : 10 g acide pur dissout dans 200 ml alcool + 700 ml eau + 10 ml de l'indicateur coloré suivant : vert de bromocrésol 0,033 % dans l'alcool + rouge de méthyle 0,066 % dans l'alcool. Cet indicateur vire du rouge au vert en passant de pH = 5,0 à 5,1.

La solution borique doit être faiblement colorée en rouge, sinon elle est amenée à la teinte voulue par une légère addition basique. Elle peut absorber des bases volatiles jusqu'à ce que pH = 8,0. La quantité absorbée est titrée en versant ClH 0,02 N jusqu'à revenir à la coloration rouge initiale.

Technique.

40 g de morue sont broyés dans un mixeur avec 100 ml eau + 50 ml acide trichloracétique à 20 pour 100.

1 ml de la solution filtrée, très exactement mesuré est placé dans la zone annulaire d'une capsule de Conway dont le centre contient 1 ml d'acide borique. La solution à doser doit contenir entre 10 et 300 γ d'azote.

L'ammoniaque et les amines primaires et secondaires sont bloquées dans la solution par addition de 0,5 ml de formol à 37 pour 100 neutralisé. Agiter doucement en tournant pour mélanger les liquides. Le couvercle préalablement vaseliné (*) pour assurer l'étanchéité est placé de façon à laisser juste un passage pour la pointe de la pipette à écoulement rapide au moyen de laquelle est introduit le plus vite possible 1 ml CO_3K_2 saturé. Fermer hermétiquement et incuber 2 h. à 35°C. Titrer par ClH 0,02 N au moyen d'une burette graduée en 0,02 cc.

Si le titrage et la lecture sont faits à 0,01 cc près, le résultat est connu à 3 γ d'azote près pour la prise d'essai, ce qui correspond sensiblement à 1,2 mg pour 100 g de morue salée.

(*) L'emploi de graisse à base de silicone est à déconseiller car les traces qui subsistent sur le matériel empêchent l'étalement convenable des solutions.

B .- CONSTITUANTS LIPIDIQUES

La méthode de référence choisie pour doser la *graisse totale* est celle éditée par « The Association of Official Agricultural Chemists » comme méthode officielle de dosage des graisses totales dans le poisson et les produits dérivés.

Le mode opératoire adapté à la morue salée est le suivant : 5 g de muscle pulpé sont placés dans un bécher de 50 ml et broyés avec un agitateur à bout aplati dans 12 ml eau + 3 ml ClH (D = 1,19). Ajouter 12 ml ClH, mélanger, couvrir d'un verre de montre et chauffer au bain-marie pendant 90 min. en agitant de temps à autre. Refroidir la solution et transvider dans une ampoule à centrifuger, forme poire. Rincer le bécher et l'agitateur avec 7 ml alcool, ajouter dans le tube à extraction et agiter. Rincer le bécher et l'agitateur avec 25 ml éther en 3 portions. Joindre ces lavages dans un tube à extraction, boucher avec un bouchon de liège ou de caoutchouc synthétique inattaquable aux solvants usuels. Agiter vigoureusement 1 min. Ajouter 25 ml éther de pétrole (Eb. 60°) dans le tube à extraction et agiter de nouveau vigoureusement. Centrifuger 20 min à 600 tours-minute.

Soutirer le plus possible de la solution éthérée au travers d'un filtre en verre frité à grain serré. Recueillir dans un ballon taré de 125 cc. Réextraire le liquide restant dans le tube deux fois avec 15 ml de chaque éther à chaque fois, agiter après addition de chaque éther. Soutirer la solution éthérée et claire au travers du filtre dans le même ballon comme précédemment et laver la pointe de l'agitateur, l'entonnoir et la pointe de la douille avec quelques cc du mélange à volume égal des deux éthers secs. Evaporer lentement au bain-marie sous vide jusqu'à poids constant.

Il semble inutile de revenir sur les autres procédés d'extraction utilisés : Kumagawa ou extraction à froid, qui sont classiques et ont été sommairement décrits dans le texte qui précède.

L'extraction de l'huile musculaire de morue ainsi que l'isolement de ses *phospholipides* ont été conduits selon les techniques indiquées par Cahn & Houget (Bull. Soc. Chim. Biol. 1949; 31; 766-78).

Les *acides gras libres* ont été séparés d'une partie aliquote de la graisse totale en solution ligroïnique par lavage à la potasse à 5 pour 100. Ils sont extraits à la ligroïne de la solution aqueuse acidifiée par ClH.

Tous les *indices d'iode* ont été déterminés selon Vijs.

L'*azote* a été dosé après destruction selon Kjeldahl en titrant par iodométrie l'excès d'acide 0,01 N sur lequel il est recueilli.

Le *phosphore* a été dosé par colorimétrie (cf. méthode donnée pour le sel) dans la solution résultant de la destruction nitrozincique de la graisse; l'excès d'acide nitrique était soigneusement éliminé après attaque.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ancellin (J.). — La Pêche Maritime, 1953; **32**; 898; 15-16.
2. Ancellin (J.). — Bull. Inf. Doc. Off. Pêches Mar. 1952; **76**; 4 pp.
3. Angibeaud (M.) & Grosseron (Th.). — Rapport Congr. Strasbourg 1921.
4. Aschehoug (V.). — 2e Congrès Int. Conserve, Paris 1951; xxxiii; 8 pp.
5. Bailey (B.E.). — Fish. Res. Bd. Can. Ind. Mem. 1951; **15**; 4 pp.
6. Bal (V.V.). — Ryb. Khoz. S.S.S.R. 1951; **8**; 23-5.
7. Beacham (H.H.) & Dull (M.F.). — Food Res. 1951; **16**; 439-45.
8. Beard. — Rep. U.S. Com. Fish. 1925; appendice 10; 501-52.
9. Beatty (S.A.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1942; **31**; 3-6.
10. Beatty (S.A.) & Collins (V.K). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1939; **4**; 412-23.
11. Bitting (A.W.). — U.S. Dept. Agr. Bull. 1911; **133**; 63 pp.
12. Blaizot (P.) & Cuvier (P.). — Oléag. 1949; **4**; 726-27.
13. Bogucki (M.) & Trzesinski (P.). — J. Cons. Int. Explor. Mer, 1949; **16**; 208-10.
14. Boury (M.). — Rev. Trav. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1932; **5**; 297-309.
15. Boury (M.). — Rev. Trav. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1934; **7**; 195-222.
16. Boury (M.). — Rev. Trav. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1945; **13**; 581-589.
17. Brosteaux (J.) & Erickson-Quensel (I.B.). — Arch. Phys. Biol. 1935; **12**; 209-226.
18. Castell (C.H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1949; **47**; 10-12.
19. Castell (C.H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1950; **50**; 9-12.
20. Castell (C.H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1950; **50**; 13-15.
21. Castell (C.H.) & Anderson (G.W). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1946; **7**; 70-73.
22. Castell (C.H.) & Mapplebeck (E.G.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1952; **9**; 377-87.
23. Castell (C.H.) & Mapplebeck (E.G.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1952; **52**; 28-35.
24. Castell (C.H.) & Snow (J.M.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1951; **8**; 195-206.
25. Chichester (C.O.), Stadtman (F.H.) & Mackinney (G.). — J. Am. Chem. Soc. 1952; **74**; 3418-20.
26. Cho-Teng Yu & Cruess (W.V.). — Canner, 1951; **113**; n° 6, 12-14; n° 7, 14-16-18.
27. Clandinin (D.R.)., Stevens (J.M.), Morrison (A.B.) & Robblee. — J. Biol. Chem. 1951; **190**; 219-22.
28. Clayton (W.) & Gibbs (W). — Analyst, 1927; **52**; 395.
29. Collins (V.K). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1941; **5**; 197-202.
30. Connel (J.J.). — Biochem. J. 1953; **54**; 119-126.
31. Crepey (J.). — Rapport de mission; communication privée.
32. Cutting (C.L.). — Food Invest. Bd. 1949; **9**; 14 pp. World Fisheries Year Book 1949.
33. Danehy (J.P.) & Pigman (W.W). — Adv. Food. Rep. 1951; **3**; 241-290.
33 bis. Dieuzeide (R.) & Novella (M.). — Bull. Doc. Renseig. agri. Gouv. gl Algérie, 1942; **80**; 216 pp.
34. Dragunov (A.M.). — Ryb. Khoz. S.S.S.R. 1951; **7**; 56-7.
35. Dreze. — Arch. Int. Physiol. 1952; **60**; 201.
36. Drucker (G.). — Zeit. Unters. Lebensmittel 1927; 253-57.
37. Duerr (J.D.) & Dyer (W.J.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1952; **8**; 325-31.
38. Dussault (H.P.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1953; **55**; 7-10.
39. Dussault (H.P.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1953; **55**; 3-7.
40. Dussault (H.P.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1950; **50**; 9-10.
41. Dussault (H.P.) & Lachange (R.A.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1952; **9**; 157-63.
42. Dyer (W.J.), Dyer (F.E.) & Snow (J.M.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1947; **37**; 3-9.
43. Dyer (W.J.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rept. Atl. St. 1942; **32**; 6-8
44. Dyer (W.J.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rept. Alt. St. 1942; **33**; 3-7.
45. Dyer (W.J.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1945; **6**; 351-58.
45. Dyer (W.J.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rept. Alt. St. 1949; **45**; 14-15.
46 bis. Dyer (W.J.), French (H.V) & Snow (J.M). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1950; 7; 585-93.
47. Dyer (W.J.) & Mounsey (Y.A.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1945; **6**; 359-67.
48. Dyer (W.J.), Sigurdson (G.J.) & Wood (A.J.). — Food. Res. 1944; **9**; 183-87.
49. Edwards, Sealock, O'Donnell, Bartlett, Barclay, Tully, Tybout, Box & Murlin. — J. Nutr. 1946; **32**; 597-612.

50. Evans (R.J.) & Butts (H.A.). — Food Res. 1951; **16**; 415-21.
51. Fillon (R.). — Notes et Mém. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1924; **38**; 19 pp.
52. Fillon (R.). — Rev. Trav. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1929; **2**; 295-304.
53. Finn (D.B). — Chem. & Ind. 1941; **19**; 554-7.
54. Fougère (H.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1946; **6**; 441-48.
55. Fougère (H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1952; **52**; 15-17.
56. Fougère (H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1952; **52**; 18-22.
57. Fougère (H.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1952; **52**; 22-27.
58. Fougère (H.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1952; **9**; 388-92.
59. Fraenkel-Conrat (H.) & Olcott (H.S.). — J. Biol. Chem. 1948; **174**; 827-43.
60. Frank (M.) & Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1941; **5**; 249-52.
61. Frank (M.) & Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1941; **5**; 276-86.
62. Frank (M.) & Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1941; **5**; 287-292.
63. French (D.) & Edsall (J.T.). — Advances in Protein Chem. 1945; **2**; 278-333.
64. Friedman (L.) & Kline (O.L.). — J. Nutri. 1950; **40**; 295-307.
65. Friedman (L.) & Kline (O.L.). — J. Biol. Chem. 1950; **184**; 599-606.
66. Geiger (E.). — Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe; 1948; **5**; 267-299.
67. Gibbons (N.E.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1935; **14**; 13-14.
68. Gibbons (N.E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1937; **3**; 70-76.
69. Gruvel (A.). — Notes & Rap. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1922; **16**; 170 pp.
70. Hamm (W.S.) & Clague (J.A.). — Fish & Wildlife Serv. Res. Rep. **24**; 1950; 11 pp.
71. Hannan (R.S.) & Lea (C.H.). — Biochim. & Biophys. Acta. 1952; **9**; 293-305.
72. Hanzawa (J.) & Takeda (Sh). — Arch. Mikrobiol. 1931; **2**; 1-22.
73. Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1942; **5**; 438-39.
74. Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1942; **6**; 1-9.
75. Hess (E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1942; **6**; 10-16.
76. Hess (E.). & Gibbons (N.E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1942; **6**; 17-23.
77. Holm (G.E.) & Sherman (J.M.). — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 1924; **21**; 311-5.
78. Huntsman (A.G.). — Biol. Bd. Can. Bull. 1927; **9**; 16 pp.
79. Hurd (C.D.) & Kelso (C.D.). — J. Am. Chem. Soc. 1948; **70**; 1484-86.
80. Ingram (M.). — Food Invest. Bd. 1936; **1935**; 53-57.
81. Jacquot (R.) & Creac'h (P.). — Notes & Rap. Off. Pêches Mar. 1950; **6**; 48 pp.
82. Jarvis (N.). — U.S. Dept. Int. Fish. Wild. Serv. Fish. Leaflet 1945; **45**.
83. Jarvis (N.). — Res. Rep. U.S. Dept. Int. Fish. Wild. Serv. 1950; **18**; 270 pp.
84. Johnson (C.). — Okt. Innsats, 1950; **1**; 93-97.
85. Kaucher (M.), Galbraith (H.), Button (V.) & Williams. — Arch. Biochem. 1944; **3**; 203-215.
86. Khan (M.R.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1952; **9**; 393-416.
87. Kizevetter (I.V.). — Ryb. Khoz. S.S.S.R. 1951; n° 6.
88. Kobayashi (G.). — Japon Z. Microbiol. Path. 1932; **26**; 1-15.
89. Labarre (J.) & Fougère (H.). — Trans. Roy. Soc. Can. 1942; **36**; V; 41-43.
90. Labarre (J.) & Fougère (H.). — Rev. Can. Biol. 1944; **3**; 460-73.
91. Labrie (A.) & Gibbons (N.E.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1937; **3**; 439-449.
92. Lea (C.H.). — Dep. Sci. Indust. Res. Food. Invest. Special. Rep. 46, p. 188.
93. Lea (C.H.). — Chem. & Ind. 1950; 155-58.
94. Lea (C.H.). — 2e Congrès Int. Conserve, Paris 1951; xxxvii; 10 pp.
95. Lea (C.H.) & Hannan (R.S.). — Biochim. Biophys. Acta. 1949; **3**; 313-25.
96. Lea (C.H.) & Hannan (R.S.). — Biochim. Biophys. Acta. 1950; **4**; 518-31.
97. Lea (C.H.) & Hannan (R.S.). — Nature, 1950; **165**; 438-9.
98. Le Gall (J.). — Rev. Trav. Off. Sci. Tech. Pêches Mar. 1930; **3**; 213-382.
99. Legendre (R.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Atl. St. 1950;**50**; 7-10.
100. Leim (A.H.), Macleod (J.J.R.) & Simpson (W.W.). — Cont. Can. Biol. Fish. 1927; **III**; 20, 459-65.
101. Lewis (W.M.) & Lea (C.H.). — Biochim. & Biophys. Acta. 1950; **4**; 252-4.
102. Lewis (W.M.), Esselen (W.B.) & Fellers (C.R.). — Ind. Eng. Chem. 1949; **41**; 2587-91.
103. Lewis (W.M.), Esselen (W.B.) & Fellers (C.R.). — Ind. Eng. Chem. 1949; **41**; 2591-4.
104. Lochhead (A.G.). — Can. J. Res. 1934; **10**; 275-86.
105. Logan (J.F.). — Cont. Can. Biol. Fish. 1930; **6**; 1-11.
106. Lovern (J.A.). — Food Manuf. 1948; **23**; 206-9.
107. Lovern (J.A.) & Olley (J.). — Biochem. J. 1953; **54**; 128-137.
108. Macara (T.J.R.). — J. Soc. Chem. Ind. 1943; **62** (7); 104-106.
109. Macleod (J.J.R.) & Simpson (W.W.). — Contrib. Can. Biol. Fish, 1927; **III**; 437-56.

110. Mac Pherson (N.L.). — Rep. Newfoundland Fish. Res. Commission 1932, I; 4; 76-79.
111. Mac Pherson (N.L.). — Ann. Rep. Nfld Fish Res. Com. 1934; 2; 18-28.
112. Maillard. — Ann Chim. 1916; 5; 258-317.
113. Mercier-Marques (J.). — 2e Congrès Int. Conserve Paris 1951; xxxv-5 pp.
114. Mohammad (A.), Fraenkel-Conrat (H.) & Olcott (H.S.). — Arch. Biochem. 1949; 24; 157-78.
115. Mohammad (A.), Olcott (H.S.) & Fraenkel-Conrat (H.). — Arch. Biochem. 1949; 24; 270-80.
116. Morand. — Arch. Méd. & Pharm. navales, 1945 ;135; 5-64.
117. Moster (J.B.) & Chapman (R.A.). — Can. J. Res. 1949; 27 F; 429-34.
118. Northrop (J.H.) & Kunitz (M.). — J. Gén. Physiol. 1926; 9; 351-60.
119. Notevarp (O.), Hjorth-Hansen (S.) & Karlsen (O.). — Fiskeridireckt Skrifter 1942; 1; 13; 92 pp.
120. Nunheimer (T.D.) & Fabian (F.W.). — Amer. J. Pub. Health, 1940; 30; 1040-49.
121. Otero (E) & Del Val (M.J.). — Inst. espan. oceanograf. Notas y resumenes 1943; 112; 16 pp.
121bis. Padoa (M.L.). — Ann. chim. applicata 1937; 27; 544-54.
122. Patton (A.R.), Hill (E.G.) & Foreman (E.M.). — Science 1948; 107; 623-24.
123. Petrowa (E.K.). — Arch. Mikrobiol. 1933; 4; 326-47.
124. Reay (G.). — Food Invest. Bd. 1936; 1935; 65.
125. Reay (G.). — Food Invest. Bd. 1936; 1935; 70-75.
126. Reay (G.A.). — J. Soc. Chem. Ind. 1936; 55; 309 T - 315 T.
127. Reay (G.A.), Cutting (C.L.) & Shewan (J.M.). — J. Soc. Chem. Ind. 1943; 62; 77-85.
128. Reay (G.A.) & Kuchel (C.C.). — Food Invest. Bd. 1937; 1936; 93-95.
129. Schmidt (P.J.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. St. 1952; 92; 3-5.
130. Schoonens (J.G.). — Visserij Wereld, 1950; 404-5, 425-6, 445-6, etc...
131. Schwitzer. — Oleag. 1948; 3; 5; 243-54.
132. Sharp (J.G.). — Food Invest. Bd. Rep. 1934; 1933; 190-92.
133. Sharp (J.G.). — Food Invest. Bd. Rep. 1935; 1934; 96-98.
134. Sharp (J.G.). — Food Invest. Bd. Rep. 1936; 1935; 65-66.
135. Shewan (J.M.). — Food Invest. Bd. 1936; 108-9.
136. Shewan (J.M.). — Food Invest. Bd. 1938; 1937; 84-89.
137. Shewan (J.M.). — Proc. Nutr. Soc. 1944;2; 105-112.
138. Shewan (J.M.). — Food Invest. Bd. World Fish. Year Book 1951; 9 pp.
139. Shewan (J.M.). — Biochem. Soc. Symposia, 1951; 6; 28-48.
140. Shimada (K.) & Baba (R.). — Bull. Jap. Soc. Fisheries, 1933; 1; 287-90.
141. Smorodinzew (I.A.) & Pavlov (S.A.). — Bull. Soc. Chim. Biol. 1937; 19; 915-21.
142. Smorodinzew (I.A.) & Pavlov (S.A.). — Bull. Soc. Chim. Biol. 1937; 19; 1939-42.
143. Soudan (F.). — Rapport non publié.
144. Stadtman (E.R.). — Adv. Food. Res. 1948; 1; 325-72.
145. Stadtman (F.H.), Chichester (C.O.) & Mackinney (G.). — J. Am. Chem. Soc. 1952; 74, 3194-96.
146. Stuart (L.S.) & James (L.H.). — J. Bact. 1937; 33; 32.
147. Stuart (L.S.) & James (L.H.). — J. Bact. 1938; 35; 369-80.
148. Stuart (L.S.) & James (L.H.). — J. Bact. 1938; 35; 381-96.
149. Sutermeister (E.) & Browne (F.). — Reinhold Publ. Co, New-York 1939, page 38.
150. Tarr (H.L.A.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. St. 1943; 57; 16-20.
151. Tarr (H.L.A.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1945; 6; 303-310.
152. Tarr (H.L.A.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. St. 1948; 74; 17-18.
153. Tarr (H.L.A.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1950; 8; 74-81.
154. Tarr (H.L.A.). — J. Fish. Res. Bd. Can. 1950; 7; 609-12.
155. Tarr (H.L.A.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. St. 1952; 92; 23-24.
156. Tarr (H.L.A.), Lantz (A.Z.) & Carter (N.M.). — Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. St. 1950; 84; 51-57.
157. Thomas (P.). — Manuel de Biochimie 1946. Ed. Masson, Paris, pp. 760 et 195.
158. Tressler (D.K.). — U.S. Bur. Fish. Doc. 1920; 884; 1-55.
159. Westenberg (J.). — Sea Fish. Serv., Poaters, Makassar, Indonesia, Indo Pacific Council, Cronulla, N.S. Wales, Proc. 1951; 2; sect. II & III; 123-5.
160. Winslow (C.E.) & Haywood (E.). — J. Bact. 1931; 22; 49-69.
161. Zobell. — Marine Microbiology Ed. Waltham, Mass. U.S.A. 1946, p. 116.

TABLE DES FIGURES

PAGES

1. Vitesse de pénétration du sel dans la morue fraîche en fonction de l'épaisseur (e) du muscle 135
2. Vitesse de l'absorption du sel par les harengs immergés dans une saumure de 22.4 pour 100 ClNa à 0°C, en fonction de leur teneur en graisse 137
3. Variation en fonction du temps de la teneur en eau pour 100 g matière fraîche chez le hareng salé à 0°C dans des saumures de concentration croissante ou du sel sec 138
4. Variation en fonction du temps de la teneur en ClNa pour 100 g matière fraîche chez le hareng salé à 0°C dans des saumures de concentration croissante ou du sel sec 138
5. Coupe longitudinale d'un chalutier de grande pêche salée 168
6. Plan du pont d'un chalutier de grande pêche salée 168
7. Vue des installations pour la préparation du poisson sur le pont d'un chalutier de grande pêche salée 169
8. Schéma d'un chalut à morue 170
9. Vue du pont du chalutier en pleine activité 169
10. Eviscération des morues 171
11. Tranchage 171
12. Variation de la durée entre la capture et le salage suivant l'abondance de la pêche. 174
13. Températures d'une cale vide à tribord et à babord comparées à celles de l'air et de l'eau 176
14. Déchargement d'un petit chalutier 179
15. Moyenne hebdomadaire des températures et humidités relatives enregistrées à Fécamp entre le 7 août 1951 et le 15 février 1952 (32 semaines) 181
16. Températures et humidités relatives enregistrées dans des piles et des bacs de morue salée, à Fécamp 182
17. Températures enregistrées en hiver dans 2 bacs avec ou sans saumure, comparées à la température extérieure 183
18. Température d'entreposage des caisses de morue salée sur le « Tissier », jusqu'à leur débarquement 189
19. Evolution au cours du temps de la couleur de la morue salée à bord du « Tissier » 191
20. Evolution au cours du temps de la couleur de la morue salée à bord du « Minerva » 194
21. Camelle dans un salin d'autrefois 200
22. Camelle dans un salin d'aujourd'hui 200
23. Les principales salines du bassin occidental de la Méditerranée et de ses abords. .. 201
24. Etendue des variations de la composition chimique des sels d'après leur origine .. 203

25. Variation de la composition du sel reconstitué par voie humide, après 3 mois d'entreposage (sels du « Tissier ») 206

26. Variation de la composition du sel reconstitué par voie sèche, après 3 mois d'entreposage (sels du « Minerva » 207

27. Dissolution fractionnée du sulfate de calcium occlus dans le sel 210

28. Dissolution fractionnée des sels de magnésium occlus dans le sel 211

29. Teneur en chlorure de sodium et en eau de la morue salée par rapport au taux de ClNa du sel 229

30. Saturation en ClNa du muscle de morue salée en fonction de sa teneur en magnésium 230

31. Répartition du calcium dans la morue salée en fonction de la teneur en calcium du sel 232

32. Répartition du magnésium dans la morue salée en fonction de la teneur en magnésium du sel 233

33. Répartition du soufre total dans la morue salée en fonction de la teneur du sel en sulfate 237

34. Répartition du phosphore total dans la morue salée 238

35. Relation entre la répartition du calcium et du phosphore dans l'épaisseur du muscle salé 239

36. Coupe transversale de morue salée, zone superficielle 246

37. Coupe transversale de morue salée : cristaux de sulfate de calcium 246

38. Coupe transversale de morue salée avec un sel riche en calcium 247

39. Coupe transversale de morue salée avec un sel pauvre en calcium 247

40. Coupe transversale de morue salée 248

41. La même coupe après passage dans l'alcool chlorhydrique (ClH 1 %) 248

42. Degré probable de saturation en calcium des phosphates déposés dans le muscle de morue salée 250

43. Réhydratation de la morue salée en fonction de sa teinte 255

44. Variation des teneurs en azote basique volatil total et triméthylamine rapportées à l'azote total, en fonction de la teinte de la morue salée et de la durée de sa conservation 257

45. Appareil de traitement de la morue pulpée, par un courant d'aldéhyde éthylique.. 269

46. Potentiel d'oxydo-réduction du système $(CH_3)_3$ NO — $(CH_3)_3N$ à la concentration 0.1 M dans une solution tampon pH = 7 (PO_4KH_2 — PO_4Na_2H) saturée ou non de ClNa d'après le pourcentage de réduction 273

TABLE DES MATIERES

PAGES

AVANT-PROPOS 127

INTRODUCTION 129

1re PARTIE. — Connaissances actuelles et hypothèses 131

Chapitre I. — Revue des travaux antérieurs :

— Technique du salage 131

Rendement 134

— Facteurs qui régissent les échanges sel-eau 135

— Physico-chimie du salage 141

Réactions premières du salage 141

Maturation et altération du poisson salé 142

Le jaunissement 143

— Bactériologie du poisson salé 147

Chapitre II. — Les hypothèses de travail 159

2e PARTIE. — Modalités du travail industriel 167

Chapitre I. — Le traitement de la morue :

— Le travail à bord des chalutiers français de grande pêche salée 167

La pêche 167

La préparation du poisson 172

Le salage 175

Etat à l'arrivée et déchargement 178

— L'entreposage à terre 180

Conditions atmosphériques de l'entreposage 180

Chapitre II. — Le jaunissement en fonction des conditions de travail 187

Appréciation du jaunissement 187

Préparation des lots expérimentaux 188

Influence de la préparation à bord 193

Influence de la température d'entreposage 196

3e Partie. — Etude chimique 199

Chapitre I. — Le sel :

— Les différentes sortes de sel et leur composition 199

— Influence des impuretés salines sur les propriétés du sel 208

Composition des sels expérimentés sur le « Tissier » et le « Minerva » 215

Chapitre II. — Influence de la composition du sel sur le jaunissement et la composition minérale de la morue salée 217

— Influence de la composition du sel sur le jaunissement 220

Le calcium et le magnésium 220

Les sulfates 225

Constituants mineurs du sel 226

Substances étrangères additionnées à titre expérimental 227

— Influence de la composition du sel sur la composition minérale de la morue salée 228

Distribution du phosphore total dans la chair de morue salée 238

Chapitre III. — Constituants organiques et jaunissement de la morue salée 253

— Extraction des produits colorés 253

— Jaunissement et dégradation protéique 255

— Jaunissement et constituants glucidiques 258

— Jaunissement et constituants lipidiques 261

Huile musculaire de morue fraîche 261

Huile extraite de morue salée 262

Relation entre le jaunissement et l'huile extraite de la morue 264

— Reproduction artificielle de la réaction brune au laboratoire 272

Conclusions 281

Résumé 286

Annexe - Méthodes d'analyse 287

— Analyse minérale 287

Sel 287

Poisson salé 293

— Analyse organique 295

Constituants azotés 295

Constituants lipidiques 298

Bibliographie 299

Table des figures 303

Imprimerie La Technique du Livre,
29 *bis*, rue du Moulin-Vert, Paris.